



Spectroscopie des transitions excitoniques dans des puits quantiques GaN/AlGaN

Georges Rakotonanahary

► To cite this version:

Georges Rakotonanahary. Spectroscopie des transitions excitoniques dans des puits quantiques GaN/AlGaN. Autre [cond-mat.other]. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2011. Français. NNT : 2011CLF22117 . tel-00662445

HAL Id: tel-00662445

<https://theses.hal.science/tel-00662445>

Submitted on 24 Jan 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'ordre : D. U. 2217

UNIVERSITE BLAISE PASCAL – CLERMONT II

(U.F.R Sciences et Technologies)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N°

669

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

(Spécialité : Physique des matériaux)

par

Georges RAKOTONANAHARY

Spectroscopie des transitions excitoniques dans des puits quantiques

GaN/AlGaN

Soutenue publiquement le 15 Avril 2011 devant la commission d'examen :

Thierry BRETAGNON

Rapporteur

Catherine BRU-CHEVALLIER

Rapporteur

Mathieu GALLART

Examineur

Mathieu LEROUX

Examineur

Delphine LAGARDE

Invitée

Pierre DISSEIX

Directeur de thèse

Joël LEYMARIE

Directeur de thèse

Laboratoire des Sciences et Matériaux pour l'électronique, et d'Automatique

(LASMEA)

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire des Sciences et Matériaux pour l'électronique, et l'Automatique (LASMEA), de l'université Blaise Pascal, au sein de l'équipe Opération Spectroscopie des Solides (OSS) dirigée par Joël LEYMARIE.

Je tiens tout d'abord à remercier M. Joël LEYMARIE pour m'avoir accueilli dans son équipe, pour sa pédagogie et pour els divers conseils qu'il m'a prodigués. Je remercie également M Pierre DISSEIX, Maître de Conférences à l'université Blaise Pascal pour son encadrement et tout l'aide qu'il m'a apportée dans la genèse des expériences. Je n'oublie pas Mme Martine MIHAILOVIC pour son soutien.

Je tiens à remercier M. Mathieu LEROUX, chargé de Recherches au Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications, pour avoir accepté de rapporter sur ce travail ainsi que pour ses conseils.

Je tiens également à remercier M. Franck NATALI pour les échantillons de qualité qu'il m'a fournis et sans qui ce travail n'aurait pas pu être réalisé.

Je remercie M. Aimé VASSON, qui fut l'ingénieur de recherche au sein de l'équipe pour sa disponibilité, ses compétences et sa serviabilité. Je remercie également Delphine LAGARDE de m'avoir aider à mener a bien les expériences de spectroscopie continue ainsi que de m'avoir ouvert les portes de son laboratoire pour me permettre d'effectuer les expériences de photoluminescence résolue en temps.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	7
--------------------------	----------

<u>CHAPITRE 1: NOTIONS FONDAMENTALES SUR LES NITRURES D'ELEMENTS III ET LEURS HETEROSTRUCTURES.....</u>	9
--	----------

1. GENERALITES SUR LES NITRURES D'ELEMENTS III	9
1.1 L'EVOLUTION DES NITRURES D'ELEMENTS III	9
1.2 STRUCTURE CRISTALLINE	10
1.3 ENERGIE DE BANDE INTERDITE	11
1.4 LES ALLIAGES.....	12
2. CROISSANCE DES NITRURES.....	13
2.1 EPITAXIE SOUS JETS MOLECULAIRES	13
2.2 LES SUBSTRATS	14
2.3 COEFFICIENT DE DILATATION THERMIQUE	16
3. PROPRIETES ELECTRONIQUES DES MATERIAUX MASSIFS.....	17
3.1 STRUCTURE DE BANDES ET DISPERSION DANS UN SEMICONDUCTEUR A SYMETRIE HEXAGONALE EN L'ABSENCE DE CONTRAINTES	17
3.2 INFLUENCE DE LA CONTRAINTE	20
3.2.1 RELATIONS DE DISPERSION	20
3.2.2 INFLUENCE DE LA CONTRAINTE SUR LES MASSES EFFECTIVES	23
4. HETEROSTRUCTURES A Puits QUANTIQUES.....	25
4.1 Puits QUANTIQUE : DEFINITION.....	25
4.2 DEFORMATIONS ET CONTRAINTES	27
4.3 POLARISATIONS PIEZOELECTRIQUE ET SPONTANEE DANS UN Puits QUANTIQUE.....	27
4.4 REPARTITION DU CHAMP ELECTRIQUE DANS UN Puits QUANTIQUE GAN/(AL,GAN)	29
4.5 CONFINEMENT ELECTRONIQUE DANS UN Puits QUANTIQUE CONTRAINT	31
4.5.1 ETATS ELECTRONIQUES DES PORTEURS DANS LE Puits	31
4.5.2 ETATS EXCITONIQUES	34
4.5.3 FORCE D'OSCILLATEUR D'UNE TRANSITION OPTIQUE.....	34
4.5.3.1 CAS DES TRANSITIONS BANDE A BANDE	34
4.5.3.2 CAS DES TRANSITIONS EXCITONIQUES	40
CONCLUSION	44

<u>CHAPITRE 2: SPECTROSCOPIE OPTIQUE SUR DES Puits QUANTIQUES : EXPERIENCES ET SIMULATIONS.....</u>	47
--	-----------

1. REFLECTIVITE RESOLUE EN ANGLE	47
1.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL	48
1.2 SIMULATION DES SPECTRES DE REFLECTIVITE.....	49
1.2.1 REFLEXION ET TRANSMISSION SUR UNE SURFACE IDEALE	49
A. POLARISATION TRANSVERSE ELECTRIQUE (TE)	50
B. POLARISATION TRANSVERSE MAGNETIQUE (TM)	51
1.2.2 REPRESENTATION MATRICIELLE D'UNE STRUCTURE MULTICOUCHES.....	52
A. MATRICE INTERFACE	53
B. MATRICE COUCHE.....	54
C. REFLEXION ET DE TRANSMISSION D'UN SYSTEME MULTICOUCHES.....	55
1.3 INDICE COMPLEXE DES DIFFERENTES COUCHES CONSTITUANT L'ECHANTILLON.....	56
1.3.1 CONSTANCE DIELECTRIQUE D'UN SEMI-CONDUCTEUR AU VOISINAGE DE L'ENERGIE DE LA BANDE INTERDITE.....	56
A. MODELE HOMOGENE EXCITONIQUE.....	56
B. LE MODELE INHOMOGENE EXCITONIQUE.....	57

1.3.2	ABSORPTION BANDE A BANDE DES COUCHES DE GAN	58
A.	CAS 3D : MATERIAU MASSIF.....	58
B.	CAS 2D : Puits QUANTIQUE.....	58
1.3.3	INDICES DE REFRACTION DE $Al_xGa_{1-x}N$ ET GAN DANS LEUR GAMME DE TRANSPARENCE	59
1.3.4	INDICE DU SUBSTRAT	60
2.	PHOTOLUMINESCENCE EN REGIME CONTINU.....	61
2.1	PROCESSUS DE RECOMBINAISON RADIATIVE	62
2.1.1	EMISSION INTRINSEQUE	63
A.	RECOMBINAISON BANDE A BANDE (1).....	63
B.	RECOMBINAISON D'UN EXCITON LIBRE (2).....	63
2.1.2	EMISSION EXTRINSEQUE	63
A.	TROU DONNEUR NEUTRE (4) ET ELECTRON-ACCEPTEUR NEUTRE (5) : (D^0H) ET (EA^0)	64
B.	RECOMBINAISON DONNEUR-ACCEPTEUR (6)	64
C.	RECOMBINAISON DES EXCITONS LIES	65
D.	REPLIQUES A DEUX ELECTRONS	65
2.1.3	PROPRIETES VIBRATOIRES.....	66
2.2	DISPOSITIF EXPERIMENTAL	67
2.3	MODELISATION DES DIFFERENTES GRANDEURS CARACTERISANT LE SPECTRE DE PHOTOLUMINESCENCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	68
2.3.1	L'ENERGIE DE LA BANDE INTERDITE.....	68
2.3.2	LA LARGEUR A MI-HAUTEUR DU PIC DE PHOTOLUMINESCENCE	69
2.3.3	L'INTENSITE INTEGREE DU PIC DE PHOTOLUMINESCENCE	69
3.	PHOTOLUMINESCENCE RESOLUE EN TEMPS.....	70
3.1	DISPOSITIF EXPERIMENTAL	70
3.2	EXTRACTION DU TEMPS DE DECLIN DE LA PHOTOLUMINESCENCE	71
4.	LISTE DES ECHANTILLONS ETUDIES	75
	CONCLUSION	77

CHAPITRE 3: ETUDE DE Puits QUANTIQUES SOUS EXCITATION CONTINUE..... 79

1.	CALCUL DES PROPRIETES OPTIQUES DES Puits QUANTIQUES	79
1.1	MODELISATION DE L'ALIGNEMENT DES BANDES DU SYSTEME GAN/ALGAN.....	79
1.1.1	ALIGNEMENT DU SYSTEME GAN/ALGAN EN L'ABSENCE DE CONTRAINTE.....	79
1.1.2	STRUCTURE DE BANDE DE ALGAN EN PRESENCE D'UNE CONTRAINTE.....	81
1.2	CALCUL DES ENERGIES DE TRANSITION DANS UN Puits QUANTIQUE GAN/ALGAN.....	81
1.2.1	Puits QUANTIQUE DE GAN/ALGAN LIBRE DE CONTRAINTE.....	81
1.2.2	Puits QUANTIQUES GAN/ALGAN CONTRAINTS (Puits ET BARRIERE CONTRAINT).....	82
2.	SPECTROSCOPIE DE REFLECTIVITE ET DE PL DE Puits QUANTIQUES GAN/ALGAN	87
2.1	ETUDE D'UN Puits GAN/ALGAN CONTRAINT SUR SAPHIR	88
2.1.1	ESTIMATION DE LA FORCE D'OSCILLATEUR DES EXCITONS A PARTIR DES SPECTRES DE REFLECTIVITE	88
2.1.2	FORCE D'OSCILLATEUR	88
2.1.3	ECHANTILLON D173 : EXPERIENCES DE REFLECTIVITE RESOLUE EN ANGLE A T=5K	89
2.1.4	PHOTOLUMINESCENCE A BASSE TEMPERATURE	91
2.1.4.1	RESULTATS DES EXPERIENCES DE PHOTOLUMINESCENCE A T=5K.....	91
2.1.4.2	EVOLUTION DES SPECTRES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	92
A.	EMISSION DU GAN MASSIF	92
B.	EMISSION DU Puits QUANTIQUE	94
2.2	ECHANTILLONS ELABORES SUR SUBSTRAT SILICIUM.....	97
2.2.1	ECHANTILLON A466	97
2.2.1.1	PHOTOLUMINESCENCE A T=5K.....	97
2.2.1.2	ETUDE EN FONCTION DE LA PUISSANCE D'EXCITATION	99
2.2.1.3	EVOLUTION EN FONCTION DE A TEMPERATURE	100
2.2.2	ECHANTILLON A401	103

2.2.2.1	REFLECTIVITE EN ANGLE A T=5K.....	103
2.2.2.2	PHOTOLUMINESCENCE A T=5K.....	104
2.2.2.3	EVOLUTION DE MA PHOTOLUMINESCENCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.....	105
2.2.3	ECHANTILLON A468	106
2.2.3.1	PHOTOLUMINESCENCE A T=5K.....	106
2.2.3.2	EVOLUTION EN FONCTION DE LA PUISSANCE.....	107
2.2.3.3	PHOTOLUMINESCENCE DE L'ECHANTILLON A468 E FONCTION DE LA TEMPERATURE	108
2.2.4	ECHANTILLON A411	110
2.2.4.1	REFLECTIVITE RESOLUE EN ANGLE A T=5K	110
2.2.4.2	PHOTOLUMINESCENCE A T=5K.....	112
2.2.5	ECHANTILLON A457	112
2.2.5.1	REFLECTIVITE RESOLUE EN ANGLE	113
2.2.5.2	PHOTOLUMINESCENCE A T=5K.....	114
2.2.6	ECHANTILLON A462	115
2.2.6.1	REFLECTIVITE RESOLUE EN ANGLE	115
2.2.6.2	PHOTOLUMINESCENCE A T=5K.....	117
3.	BILAN SUR LES ECHANTILLONS	117
	CONCLUSION	122

CHAPITRE 4: EXPERIENCES DE PHOTOLUMINESCENCE RESOLUE EN TEMPS 125

1.	THEORIE : RELATION ENTRE LE TEMPS DE VIE RADIATIF DES EXCITONS ET LA FORCE D'OSCILLATEUR-INFLUENCE DE LA LOCALISATION DES EXCITONS	125
1.1	EVOLUTION DU TEMPS DE RECOMBINAISON RADIATIVE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ..	125
1.2	EFFET DE LOCALISATION.....	129
1.2.1	EFFET DE LA LOCALISATION A BASSE TEMPERATURE.....	129
1.2.2	ETUDE EN TEMPERATURE DU TEMPS RADIATIF EN TENANT COMPTE DE LA LOCALISATION...	130
2.	PUITS QUANTIQUES EPITAXIES SUR SUBSTRAT SAPHIR : ECHANTILLON D173.....	131
2.1	ANALYSE TEMPORELLE DES SPECTRES EN FONCTION DE LA PUISSANCE.....	131
2.2	ANALYSE TEMPORELLE DE LA PHOTOLUMINESCENCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	135
3.	PUITS QUANTIQUES EPITAXIES SUR SUBSTRAT SILICIUM.....	140
3.1	ECHANTILLON A466	140
3.1.1	IDENTIFICATION DES PICS DE PHOTOLUMINESCENCE.....	140
3.1.2	ETUDE EN FONCTION DE LA PUISSANCE	141
3.1.3	EVOLUTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	143
3.1.3.1	ETUDE DU Puits DE 1.0 NM	143
3.1.3.2	ETUDE DU Puits DE 2.5 NM	144
3.1.3.3	ETUDE DU Puits DE 5.2 NM	146
3.2	ECHANTILLON A401	147
3.2.1	ANALYSE EN FONCTION DE LA PUISSANCE D'EXCITATION	147
3.2.2	ANALYSE TEMPORELLE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	148
	CONCLUSION	150

CONCLUSION GENERALE 155

Introduction

Le couplage fort entre la lumière (photons) et la matière (excitons) est à l'origine de l'émergence d'une nouvelle génération de dispositifs optoélectroniques: les lasers à polaritons, qui ont la particularité de présenter un faible seuil d'émission cohérente.

Le couplage fort est possible lorsque deux systèmes quantiques discrets sont en interaction. Le premier système quantique est une microcavité. Le second est constitué par exemple d'un cristal massif. Dans le régime de couplage fort, les spectres relatifs à l'absorption ou à l'émission d'une microcavité sont caractérisés par la présence de deux raies bien distinctes dont l'écart en énergie est appelé dédoublement ou « splitting » de Rabi.

Les avancées technologiques dans le domaine des semiconducteurs, notamment le développement de l'épitaxie sous jets moléculaires, ont permis d'élaborer des couches minces ou puits quantiques, dont l'épaisseur est d'un ou quelques plans atomiques seulement. Cette prouesse a largement contribué au développement des émetteurs de lumière à base de semiconducteurs. Contrairement à ce qui se passe dans les cristaux massif, le confinement des excitons dans un puits quantique modifie les règles de sélection pour l'interaction entre photon et exciton si bien que l'on peut définir un temps de vie radiatif intrinsèque des excitons. Ainsi, il devient tout à fait concevable de modifier l'émission d'un puits quantique en l'insérant dans un résonateur optique. Cette structure a été réalisée pour la première fois par Yokoyama et al. [1] en 1990, qui a élaboré un puits quantique à l'intérieur d'une microcavité semiconductrice planaire, de type Fabry-Pérot.

Le couplage fort est obtenu par insertion d'un puits quantique dans une microcavité. Il a été observé pour la première fois par Weisbuch et al. en 1992 dans une microcavité semiconductrice planaire à puits quantiques [2].

L'insertion de puits quantiques (à base de GaN par exemple) dans des microcavités constitue une des principales voies de recherche pour améliorer le couplage fort, car les nitrures tels que GaN, possèdent une force d'oscillateur et une énergie de liaison importante permettant aux excitons d'exister à température ambiante malgré l'agitation thermique. Il est donc possible de conserver, même à température ambiante, un dédoublement de Rabi important et par là même de maintenir le couplage fort. Cependant, cet enjeu est fortement compromis par l'influence du champ piézoélectrique présent dans les puits quantiques. Un axe de recherche intéressant est donc d'évaluer le potentiel offert par les puits quantiques insérés dans une microcavité et de dégager le meilleur compromis élargissement

spectral/force d'oscillateur conduisant à la mise en évidence du couplage fort à température ambiante avec le plus grand splitting de Rabi.

C'est dans ce contexte que ce travail a porté sur l'étude des propriétés optiques et électroniques de puits quantiques GaN/AlGaN élaborés sur silicium et saphir.

Le premier chapitre sera consacré à quelques généralités sur les semiconducteurs nitrurés. Nous nous intéresserons au formalisme de détermination des états excitoniques dans un puits quantique.

Le second chapitre sera dédié à l'environnement expérimental et aux principales techniques utilisées lors de l'étude spectroscopique : réflectivité résolue en angle, photoluminescence (PL) et photoluminescence résolue en temps (TRPL).

Le troisième chapitre présentera les résultats obtenus sur des structures à multipuits quantiques GaN/AlGaN de différentes épaisseurs et composition. Ces résultats portent sur les mesures sous excitation continue, i.e. les expériences de réflectivité résolue en angle ainsi que les expériences de photoluminescence. La simulation des spectres de réflectivité a permis l'évaluation de la force d'oscillateur des excitons. Des simulations sur la base de la théorie de la fonction enveloppe ont aussi été effectuées pour analyser les résultats de Gurioli et al.[3] sur le splitting entre les excitons A et B.

Enfin, dans le dernier chapitre nous nous intéresserons aux résultats obtenus sur les mêmes échantillons mais cette fois-ci par la technique de photoluminescence résolue en temps. L'ajustement des spectres de TRPL permet d'accéder au temps de recombinaison radiative des excitons du puits quantique. A partir de là, il est possible d'en déduire la force d'oscillateur qui est inversement proportionnelle au temps de vie radiatif.

[1] H. Yokohama, K. Nishi, H. Yamada, S. D. Brorson, et E. P. Ippen, Appl. Phys. Lett. **57**, (26), 2814 (1990).

[2] C. Weisbuch, M. Nishiola, A. Ishikawa, et Y. Arakawa, Phys. Rev. Lett. **69**, (23), 3314 (1992).

[3] M. Gurioli, F. Stokker-Cheregi, A. Vinattieri, E. Feltn, D. Simeonov, J.-F. Carlin, R. Butté, and N. Grandjean, F. Sacconi, M. Povolotskyi, Phys. Rev. B **79**, 245316 (2009).

Chapitre 1 :

Notions fondamentales sur les nitrures d'éléments III et leurs hétérostructures

Ce chapitre a pour but d'apporter les notions fondamentales et les outils indispensables à l'analyse des résultats de spectroscopie des semi-conducteurs nitrurés et de leurs hétérostructures. Ces notions s'appuient sur une connaissance approfondie de la structure de bande des matériaux. De là découlent tous les paramètres nécessaires à la détermination des propriétés excitoniques d'un puits quantique $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Seront ainsi rappelées les techniques de calcul utilisées pour la détermination des propriétés optiques et électroniques d'une telle structure, à savoir le confinement d'un exciton dans un puits quantique, son énergie de liaison et sa force d'oscillateur.

Mais avant d'aborder tous ces points nous commencerons par un bref historique et exposerons quelques propriétés relatives aux matériaux nitrurés (structure cristalline, substrats, épitaxie).

1. Généralités sur les nitrures d'éléments III

1.1 L'évolution des nitrures d'éléments III

Les premiers éléments nitrurés ont été synthétisés entre la fin des années 1920 et le début des années 1930 par Tiede et al. et Johnson et al [1]. Cependant, ce n'est qu'en 1971 que l'on voit apparaître les premiers monocristaux de GaN avec Pankove et al. [2-3]. L'élaboration de ces derniers a permis de mesurer l'énergie de la bande interdite du GaN [4]. Très rapidement, le premier dispositif électroluminescent à base de GaN voit le jour [3]. Néanmoins, dans les années qui suivent, se heurtant à des difficultés technologiques (comme l'absence de substrat adapté en maille de GaN conduisant à des taux de dislocations élevés dans les couches de GaN épitaxiées, la difficulté d'obtenir un dopage de type p efficace, et un dopage résiduel n trop élevé, le développement de dispositifs à base de nitrures cesse de progresser.

C'est l'amélioration des techniques de croissance qui permettra de surmonter ces obstacles. En 1983, Yoshida et al. synthétisent les premières couches de bonne qualité grâce à la

technique d'épithaxie en phase vapeur par précurseurs organométalliques MOCVD (pour Metal-Organic Chemical Vapor Deposition). En 1991, le dopage p devient possible [5], et sera amélioré par S. Nakamura. Puis, la compagnie Nichia commercialisera les premières diodes électroluminescentes à base de GaN en 1993 [2]. En 1997 naissent les premières diodes laser [3]. Dès lors, les hétérostructures à base de nitrures trouvent de nombreuses applications dans le domaine de l'optoélectronique telles que le format Blue-Ray ou encore le HD-DVD offrant une plus grande capacité de stockage comparativement au CD et au DVD (les longueurs d'onde utilisées sont 780 et 635 nm pour le CD et le DVD). En effet, comme le matériau GaN émet dans le bleu, les limites de gravure dues aux phénomènes de diffraction sont repoussées. Il devient alors possible de concevoir des dispositifs à base de semi-conducteurs nitrurés capables de stocker plus de données sur une même surface.

L'introduction de puits quantiques permet d'augmenter la plage de longueurs d'onde accessible. Un puits quantique est conçu en insérant une couche d'un semi-conducteur A entre deux couches d'un semi-conducteur B dont le gap est supérieur à celui du matériau A. Cela conduit à une discontinuité des bandes de valence et de conduction à l'origine de la création d'un puits de potentiel aussi bien pour les trous que pour les électrons. Une telle structure confine les porteurs dans la direction croissance. Les états électroniques ne se situent plus ni au sommet de la bande de valence ni au minimum de la bande de conduction mais sont quantifiés en niveaux d'énergie discrets.

1.2 Structure cristalline

La phase qui est thermodynamiquement la plus stable pour les nitrures d'éléments III est la phase wurtzite avec une symétrie hexagonale. Le type de structure dépend de l'orientation du substrat. Pour obtenir une phase hexagonale, on utilise un substrat hexagonal orienté [0001], par exemple Al_2O_3 ou SiC. La phase wurtzite est caractérisée par deux sous-réseaux hexagonaux compacts décalés selon l'axe c . Le premier sous-réseau est formé par les atomes d'azote et le second par les atomes de gallium qui occupent la moitié des sites tétraédriques. La maille est décrite par deux paramètres de maille a et c ; a correspond au côté de l'hexagone dans le plan (0001) et c à la hauteur de la maille selon l'axe [0001] (elle correspond à deux monocouches (MC) atomiques). Dans une structure wurtzite idéale, le rapport c/a vaut $\sqrt{8/3} \approx 1.633$. Dans les structures réelles, ce rapport permet d'obtenir une indication de l'écart par rapport à la structure wurtzite idéale. Les puits quantiques qui sont étudiés dans le cadre de cette thèse sont réalisés à partir de couches de GaN insérées entre des

couches de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Il est donc nécessaire de connaître les propriétés de ces deux matériaux.

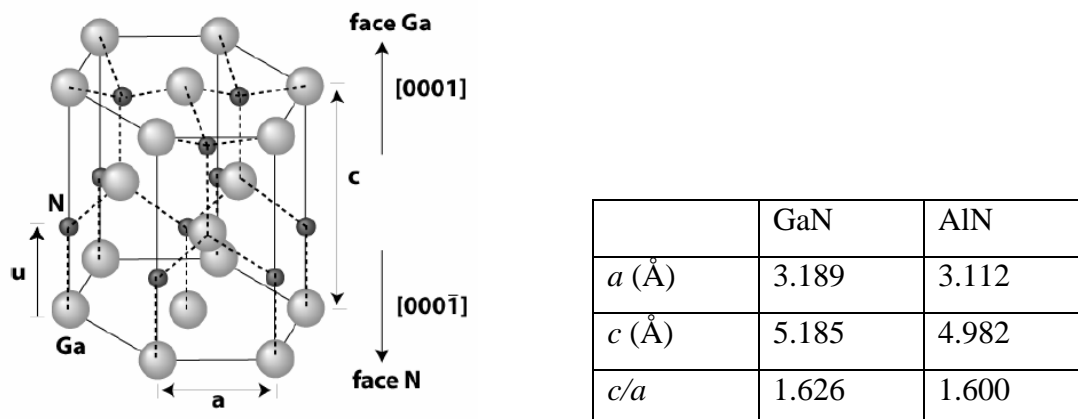


Fig. 1.1 Maille hexagonale de la structure wurtzite. Tableau (1) donnant les paramètres de maille de GaN et AlN à 300K.

1.3 Energie de bande interdite

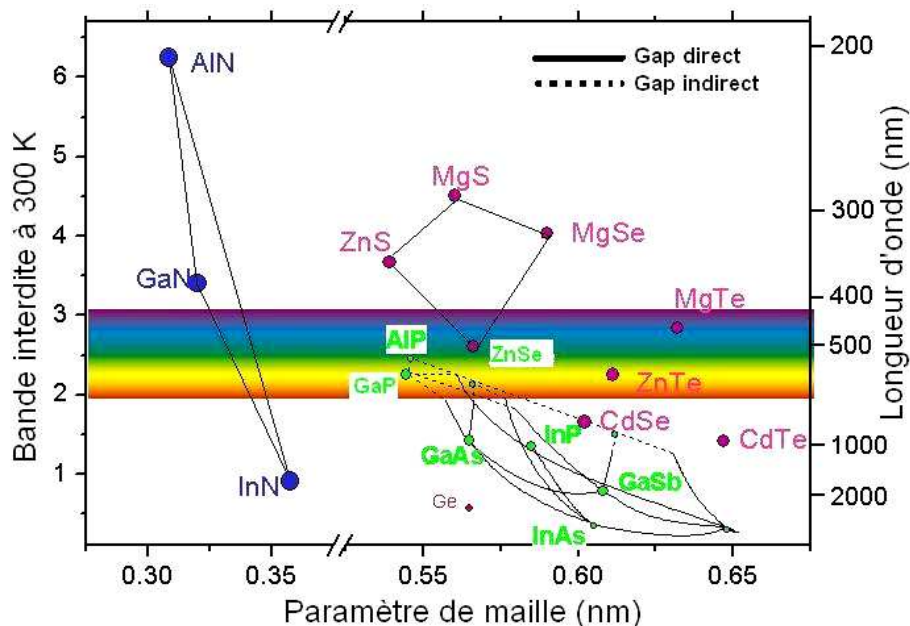


Fig. 1.2 : Semi-conducteurs III à gap direct et indirect.

Les semi-conducteurs III présentent le plus souvent une structure de bande à gap direct où le maximum de la bande de conduction et le minimum de la bande de valence coïncident au centre de la zone de Brillouin. Les premières mesures de la bande interdite de GaN à basse température datent des années 1970 [4], et ont donné une valeur de gap d'environ 3.5eV. Depuis, la détermination des énergies de bande interdite des nitrures a été le sujet de nombreuses études [9-12]. Les nitrures d'éléments III sont des matériaux à large bande

interdite, ce qui en fait d'excellents candidats pour l'optoélectronique. Le gap de AlN correspond à une longueur d'onde située dans l'ultraviolet profond (200 nm ou 6.2 eV à 300 K [13]), tandis que celui du GaN correspond à des longueurs d'onde situées dans le proche ultraviolet (354nm 3.5 eV à 300K).

La figure 1.2 montre la valeur de l'énergie de bande interdite des principaux semi-conducteurs binaires en fonction de leur paramètre de maille. La tendance générale qui apparaît est la suivante : plus le paramètre de maille est faible, plus l'énergie de bande interdite est élevée. Ceci vaut également pour les alliages ternaires, dont l'énergie de bande interdite s'écarte de la moyenne pondérée des bandes interdites des deux composés binaires les constituant.

1.4 Les alliages

Lorsqu'on réalise une structure avec des matériaux ternaires, les paramètres associés à ces matériaux sont évalués par la loi de Végard. En effet, il est possible de décrire les propriétés physiques des alliages à partir d'une pondération des propriétés des éléments binaires le composant. Ainsi, si on considère P^{AlGaN} un paramètre du ternaire $Al_xGa_{1-x}N$, et P^{AlN} et P^{GaN} , le même paramètre mais associé aux binaires GaN et AlN, alors :

$$P^{AlGaN}(x) = (1-x) P^{GaN} + x P^{AlN} \quad (1.1)$$

La plupart des grandeurs associées à $Al_xGa_{1-x}N$ étant obtenues par interpolation linéaire des paramètres de GaN et AlN (loi de Végard), les paramètres de maille a et c à température ambiante de AlN et GaN sont reportées dans la figure 1 [7-8]. On en déduit que le paramètre de maille de $Al_xGa_{1-x}N$ est inférieur à celui de GaN. Lorsque les couches de GaN sont épitaxiées selon l'axe c sur un substrat de $Al_xGa_{1-x}N$, le puits quantique subit une contrainte compressive planaire. Nous détaillerons ultérieurement les conséquences que peuvent engendrer cette contrainte. Contrairement aux autres paramètres de AlGaIn, la loi de Végard ne peut pas être utilisée pour calculer l'énergie de la bande interdite. Dans la phase hexagonale, un gap direct en fonction de la composition en aluminium est attendu dans les alliages $Al_xGa_{1-x}N$.

L'évolution de l'énergie de bande interdite avec la composition peut être approximée par la relation suivante :

$$E_g^{Al_xGa_{1-x}N} = (1-x)E_g^{GaN} + xE_g^{AlN} - Cx(1-x) \quad (1.2)$$

Où C est le paramètre de courbure qui est de l'ordre de 1 eV dans $Al_xGa_{1-x}N$ [14], comme on peut le voir sur la figure 1.3. Il traduit la non-linéarité de la variation de l'énergie de bande

interdite en fonction de la composition et quantifie l'écart par rapport à la loi de Végard. L'origine physique du coefficient de courbure, qui représente la non-linéarité, est le désordre. Il est d'autant plus important que le désordre d'alliage est faible. Nous remarquerons que la détermination expérimentale du gap d'un matériau n'est pas chose aisée. Non seulement la composition du matériau va entrer en jeu mais également la contrainte présente dans la couche comme nous allons le découvrir ultérieurement. Ceci se traduit par une dispersion importante des mesures expérimentales. Pour mesurer précisément l'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur, il faut ajouter à l'énergie mesurée (en émission ou en absorption) l'énergie de liaison excitonique R_y . Or l'incertitude sur les masses effectives nécessaires au calcul de R_y se répercute sur l'estimation du gap.

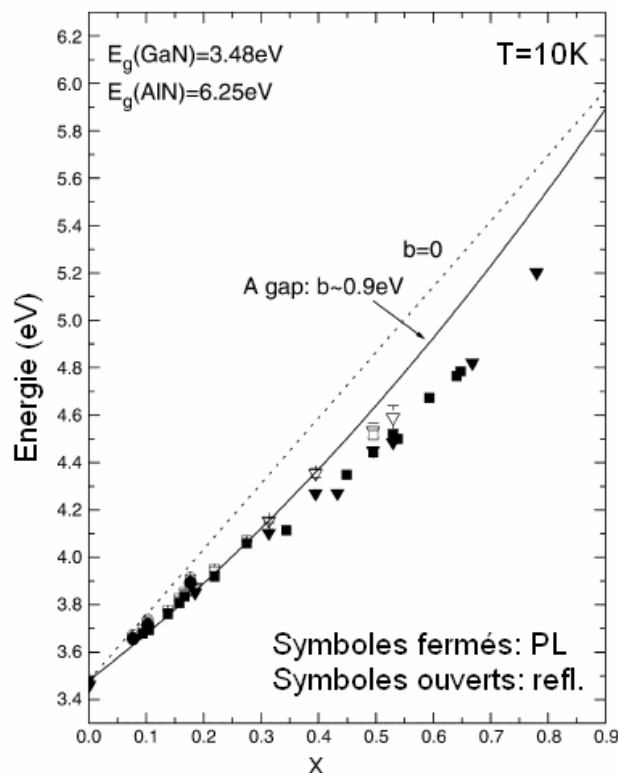


Fig. 1.3: Evolution du gap d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de la concentration de l'alliage [14].

2. Croissance des nitrures

2.1 Epitaxie sous jets moléculaires

Il existe plusieurs techniques pour l'élaboration des nitrures (EPVOM pour Epitaxie en Phase Vapeur aux Organo-Metalliques, EPVH pour Epitaxie en Phase Vapeur aux Hydrures, EJM pour Epitaxie sous Jets Moléculaires). Nous nous attacherons à la description de l'épitaxie

sous jets moléculaires, technique couramment utilisée pour la réalisation d'hétérostructures quantiques. L'Épitaxie sous Jets Moléculaires est une technique de croissance permettant de déposer des couches de semi-conducteurs sur un substrat monocristallin porté à une température appropriée à la croissance épitaxiale. La croissance est réalisée dans une enceinte dans laquelle règne une très faible pression. Ainsi, l'épitaxie va permettre aux matériaux de cristalliser via des réactions entre les flux d'atomes des différents constituants, la surface du substrat étant maintenue à une température élevée.

L'EJM présente l'avantage de pouvoir travailler avec des vitesses de croissance lentes afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion vers les sites cristallographiques. Ainsi, elle est particulièrement adaptée pour l'élaboration de structures multicouches constituées de couches extrêmement minces. En revanche, l'EJM est moins bien adaptée que d'autres techniques de croissance comme l'EPVOM ou l'EVPH pour la croissance de couches dont les épaisseurs sont supérieures à quelques microns, ceci justement en raison de la faible vitesse de croissance.

L'environnement ultravide permet l'utilisation de techniques de caractérisation et de contrôle de la croissance. Il est ainsi possible d'effectuer parallèlement à la croissance, des expériences de diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) ou encore de microscopie à effet tunnel qui permettent de connaître, en temps réel, le nombre de monocouches déposées, la variation du paramètre de maille, la rugosité des couches ou encore la vitesse de croissance.

2.2 Les substrats

Le développement tardif des nitrures d'éléments III par rapport aux autres semiconducteurs IV-IV, III-V et II-VI est lié en grande partie à l'absence de substrats pour la croissance épitaxiale. Liu et al. [16], ou encore O Ambacher [17] font un état de l'art des caractéristiques de la croissance de GaN sur différents substrats. Nous allons exposer dans la suite quelques considérations générales. Les substrats les plus couramment utilisés sont le saphir (Al_2O_3), le carbure de silicium (6H-SiC) et le silicium (Si).

Dans le cas du saphir, la croissance s'effectue généralement sur le plan c avec un désaccord de maille de 16% après rotation de 30° des axes de GaN par rapport à Al_2O_3 dans le plan de croissance. Le désaccord de maille est défini par : $(a_s - a_c)/a_s$, où a_s est le paramètre de maille du substrat et a_c celui de la couche. Les principaux inconvénients de ce substrat sont une faible conductivité thermique (environ 0.25 W/cm.K à 100°C) et son caractère isolant. Le désaccord de maille avec GaN conjugué à une différence de coefficient de dilatation

thermique induit une forte densité de dislocations des couches de GaN et d'AlN directement épitaxiées sur saphir ($10^9 - 10^{10}/\text{cm}^2$). En revanche, le saphir est moins onéreux que le carbure de silicium et est transparent dans la gamme d'émission des nitrures. Il est possible d'améliorer la qualité cristalline en utilisant une couche tampon déposée sur le saphir. Les couches tampon ont pour rôle de réduire les dislocations et les fissures (cracks) dues au fort désaccord de maille qui dégradent les propriétés optiques et électroniques de la couche [19].

Le deuxième substrat est le carbure de silicium dont le polytype hexagonal le plus souvent utilisé est le 6H-SiC. Contrairement au saphir, ce dernier possède une conductivité thermique élevée (3.8 W/cm.K), une caractéristique particulièrement recherchée pour l'évacuation de la chaleur dans les dispositifs de puissance. De plus, il a l'avantage de présenter un faible désaccord de maille avec GaN qui est de -3.5%. Malheureusement, sa rareté le rend très coûteux. La densité de dislocations des couches de GaN épitaxiées est de l'ordre de $10^9 - 10^{10}/\text{cm}^2$, comparable à celle sur substrat saphir. La contrainte résiduelle est généralement une contrainte en tension, due à la différence des coefficients de dilatation thermique.

Le silicium cristallise dans une phase cubique mais le plan (111), dont la symétrie est hexagonale, permet l'épitaxie des nitrures en phase wurtzite. Le silicium (111) est très avantageux du point de vue du coût, de la qualité cristalline et de sa disponibilité dans des grandes tailles. Le problème majeur réside dans la différence entre son coefficient de dilatation thermique et celui de GaN, qui peut entraîner l'apparition de fissures dues à la contrainte en extension lors du refroidissement des échantillons de la température de croissance à la température ambiante. Le désaccord de maille par rapport au GaN est de 17% et la densité de dislocations de l'ordre de $5 \cdot 10^9/\text{cm}^2$.

Le GaN massif est a priori le meilleur substrat, mais sa fabrication reste difficile et onéreuse. Des substrats de haute qualité d'épaisseur de $\sim 60 \mu\text{m}$ et de 1 cm^2 de surface sont produits par dissolution d'azote sous haute température et haute pression dans le gallium fondu. Cependant, ces substrats sont fortement dopés n par la présence d'impuretés oxygène avec des concentrations qui peuvent atteindre $10^{20}/\text{cm}^3$.

Une alternative à l'utilisation des cristaux massifs de GaN sont les pseudo-substrats de GaN élaborés grâce à la technique de croissance par épitaxie latérale (ELO pour Epitaxial Lateral Overgrowth) [18], qui permet de réduire la densité de dislocations à $10^5 - 10^7/\text{cm}^2$.

AlN est un substrat prometteur pour les nitrures car il présente l'avantage de cumuler des propriétés telles qu'une bonne conductivité thermique (2.85 W/cm.K), une bonne résistivité électrique et un coefficient de dilatation thermique adapté au GaN. Plusieurs techniques basées sur la sublimation, l'évaporation ou les réactions en solution sont utilisées pour la

fabrication des cristaux massifs. Un des problèmes majeurs reste la contamination par l'oxygène, qui dégrade les propriétés structurales et thermiques du matériau.

Dans ce travail nous avons utilisé les substrats de saphir (0001) et Si (111). La partie active, contenant les puits, est épitaxiée sur des couches tampon de GaN et/ou d'AlN.

	a (Å)	Désaccord paramétrique avec GaN (%)	Coefficient de dilatation thermique ($10^{-6}/K$) à 300K
Saphir	4.758	16 (rotation de 30° de GaN par rapport à Al_2O_3 dans le plan de croissance)	7.5
6H-SiC	3.080	-3.5	4.7
Si (111)	3.840	16.9	2.59
GaN	3.189	-	5.59

Tableau 2. Caractéristiques de croissance de GaN sur des substrats saphir, carbure de silicium et silicium (111).

2.3 Coefficient de dilatation thermique

La dilatation thermique modifie les distances inter-atomiques dans le réseau cristallin, l'épitaxie d'hétérostructures composées de matériaux possédant des coefficients de dilatation différents peut engendrer des contraintes importantes au sein de l'hétérostructure qui modifient la structure de bandes.

Ainsi, il est nécessaire de connaître le coefficient de dilatation thermique non seulement lors de l'élaboration des couches hétéroépitaxiées mais aussi pour l'étude des propriétés optiques des semi-conducteurs à différentes températures. Le coefficient de dilatation thermique est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{a} \frac{da}{dT} \quad (1.3)$$

Où a est le paramètre de maille du matériau. Maruska et al. [15] ont mesuré cette grandeur en fonction de la température pour du GaN en phase wurtzite épitaxié sur saphir. Le coefficient de dilatation thermique vaut $\alpha_a = 5.59 \times 10^{-6} K^{-1}$ dans l'intervalle de température [300 – 900 K] alors que le coefficient de dilatation thermique α_c varie en fonction de la température avec une rupture à 700K. Ainsi α_c est égal à $3.17 \times 10^{-6} K^{-1}$ entre 300 et 700K et $7.75 \times 10^{-6} K^{-1}$ entre 700 et 900 K.

3. Propriétés électroniques des matériaux massifs

3.1 Structure de bandes et dispersion dans un semiconducteur à symétrie hexagonale en l'absence de contraintes

Pour étudier les propriétés excitoniques et électroniques d'un semi-conducteur, il est important de connaître la structure de bandes de ce matériau. Dans un matériau semi-conducteur tel que le GaN, les fonctions des huit électrons de valence (3+5) par cellule élémentaire du réseau direct s'hybrident pour donner des liaisons tétraédriques. On dispose donc de six orbitales p et deux orbitales s (trois orbitales p liantes, trois orbitales p antiliantes, une orbitale s liante et une orbitale s antiliante : hybridation sp^3). Deux électrons occupent les états s liants et les six autres remplissent les états p liants. Les états antiliants sont vides. Si l'on considère maintenant la totalité (N) des cellules élémentaires du réseau, les niveaux liants et antiliants sont élargis en bandes. La bande de conduction, formée par les états s antiliants est vide et les 3N orbitales p liantes forment trois bandes de valence pleines, qui en l'absence de couplage spin-orbite, sont dégénérées en $\vec{k} = \vec{0}$. Nous verrons par la suite que cette dégénérescence est levée sous l'influence du champ cristallin et du couplage spin-orbite. Les relations de dispersion $E(\vec{k})$ s'obtiennent en résolvant l'équation de Schrödinger à un électron suivante :

$$H\Psi = \left[\frac{p^2}{2m_0} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} (\vec{\nabla}V \wedge \vec{p}) \cdot \vec{\sigma} \right] \Psi = E\Psi \quad (1.4)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique de la particule, le deuxième le potentiel périodique $V(\vec{r})$ du cristal et le troisième l'interaction spin-orbite.

$\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ est la quantité de mouvement, m_0 la masse de l'électron, et $\vec{\sigma}$ représente le spin de l'électron. Pour résoudre cette équation, on utilise la méthode $\vec{k} \cdot \vec{p}$. Cette approche consiste à déterminer la dispersion locale des bandes de valence et de conduction au voisinage de $\vec{k} = \vec{0}$. On se base sur la connaissance des fonctions et des énergies propres en $\vec{k} = \vec{0}$ et en utilisant une approche perturbative en tenant compte seulement des bandes avoisinant le gap.

Dans le cristal, les solutions de l'équation de Schrödinger sont les fonctions de Bloch, qui sont des produits d'ondes planes de la forme $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ et de fonctions périodiques $u_{n,k}(\vec{r})$.

$$\Psi_{n,k} = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n,k}(\vec{r}) \quad (1.5)$$

Où n est l'indice de la bande. Par conséquent, on peut vérifier que:

$$p^2\Psi = (p^2 + 2\vec{k} \cdot \vec{p} + k^2)u_{n,k}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (1.6)$$

$$\text{Et } (\vec{\nabla} V \wedge \vec{p})\vec{\sigma}(e^{i\vec{k}\vec{r}}u_{n,k}(\vec{r})) = e^{i\vec{k}\vec{r}}[(\vec{\nabla} V \wedge \vec{p})\vec{\sigma} + (\vec{\nabla} V \wedge \vec{k})\vec{\sigma}]u_{n,k}(\vec{r}) \quad (1.7)$$

Ainsi, la nouvelle équation de Schrödinger vérifiée par les parties périodiques des fonctions de Bloch s'écrit :

$$H_{kp}u_{n,k} = \left[\frac{p^2}{2m_0} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} \vec{k} \cdot \vec{p} + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\vec{\nabla} V \wedge \vec{p})\vec{\sigma} \right] u_{n,k}(\vec{r}) = E_{n,k} u_{n,k}(\vec{r}) \quad (1.8)$$

Pour déterminer l'Hamiltonien H_{kp} , on suppose que l'on connaît les fonctions propres $u_{n,0}(\vec{r}) = u_n(\vec{r})$ ainsi que les énergies propres $\langle u_n | H_{kp}(k=0) | u_n \rangle = E_{n,0} = E_n$ en $\vec{k} = \vec{0}$. Les fonctions propres u_n sont répertoriées dans la référence [21]. Les éléments de matrice de l'Hamiltonien sont alors obtenus en projetant H_{kp} sur la base des u_n :

$$\langle u_n | H_{kp} | u_n \rangle = \left(E_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \right) \delta_{n,n'} + \langle u_n | \frac{\hbar}{m_0} \vec{k} \cdot \vec{p} | u_n \rangle + \langle u_n | \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\vec{\nabla} V \wedge \vec{p})\vec{\sigma} | u_n \rangle \quad (1.9)$$

La base des u_n étant infinie, on se restreint à un certain nombre de fonctions propres. En général on considère $n = 8$. Les fonctions à considérer sont des combinaisons linéaires des orbitales ($|S\rangle$, $|X\rangle$, $|Y\rangle$ et $|Z\rangle$) au point Γ et des fonctions de spin $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$. La diagonalisation de l'Hamiltonien conduit aux énergies des différentes bandes et à leurs dispersions. Bien que la dimension de l'Hamiltonien soit importante (8x8), en $\vec{k} = \vec{0}$, l'annulation de plusieurs composantes permet la détermination des valeurs propres:

$$\begin{aligned} E_c &= E_g + \Delta_1 + \Delta_2 \\ E_v^A &= \Delta_1 + \Delta_2 \\ E_v^B &= \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2}\right)^2 + 2\Delta_3^2} \\ E_v^C &= \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2} - \sqrt{\left(\frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2}\right)^2 + 2\Delta_3^2} \end{aligned} \quad (1.10)$$

Δ_1 , Δ_2 et Δ_3 sont des grandeurs liées au champ cristallin et à l'interaction spin-orbite et peuvent être déterminées par l'expérience. Si l'on se place dans l'approximation quasi-cubique, alors : $\Delta_1 = \Delta_{cr}$ et $\Delta_2 = \Delta_3 = \Delta_{SO}/3$.

Sous l'action du champ cristallin, la bande de valence se divise en deux niveaux qui sont séparés de la quantité Δ_{cr} . L'interaction spin-orbite entraîne une levée de la dégénérescence de la bande de symétrie p (Γ_5) en éclatant cette dernière en deux niveaux. Finalement, la bande de valence est constituée de 3 bandes, correspondant aux trous lourds, aux trous légers et à

ceux issus du couplage spin-orbite. Ces trois bandes sont notées couramment A, B et C. Le schéma 1.4 illustre l'éclatement de la bande de valence en trois bandes A, B et C.

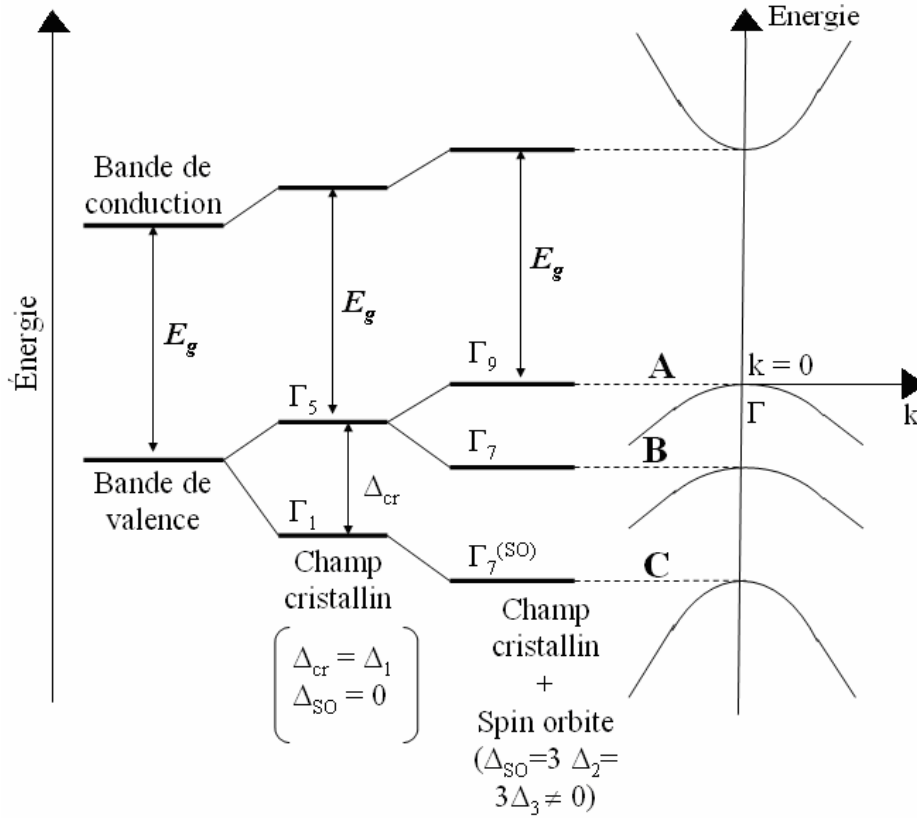


Fig. 1.4 : Structure de bandes en $\vec{k} = \vec{0}$ dans le GaN en phase wurtzite.

Dans le cas particulier de l'alliage de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, un croisement des bandes de valence A et B se produit pour une composition d'alliage x donnée car la valeur de Δ_{cr} est négative pour AlN alors qu'elle est positive pour GaN. Bien que des travaux aient été menés sur AlN, les valeurs des paramètres concernant ce matériau restent encore en discussion. Les paramètres de la bande de valence de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sont encore une fois obtenus en appliquant une loi de Végard aux paramètres de AlN et GaN. Les valeurs des paramètres de GaN ont largement été étudiées dans la littérature. Elles sont généralement déterminées à partir des énergies des excitons A, B et C, mesurées expérimentalement. Dans GaN, Δ_{cr} varie entre 9 et 22 meV, tandis que Δ_{SO} varie entre 11 et 20 meV [4, 14, 20, 21]. Vurgaftman et al. [22,23], qui ont effectué une analyse très critique de nombreux résultats de la littérature, recommandent $\Delta_{cr} = 10$ meV et $\Delta_{SO} = 17$ meV. En revanche, dans AlN, le terme Δ_{cr} est négatif et varie entre -58 et -244 meV, ce qui implique que la bande de valence la plus haute en énergie est la bande B (Γ_7). Δ_{SO} varie entre 11 et 20 meV [14, 22-26]. Dans le cas de AlN, Vurgaftman et al. recommandent

$\Delta_{cr} = -169$ meV et $\Delta_{SO} = 19$ meV. Ainsi, les énergies des bandes A, B et C de l'alliage varient en fonction de la composition, comme l'illustre la courbe suivante. On constate que les bandes A et B se croisent pour une composition d'aluminium qui dépend de la valeur du champ cristallin de AlN et GaN. Par contre il n'y a pas de croisement avec la bande C.

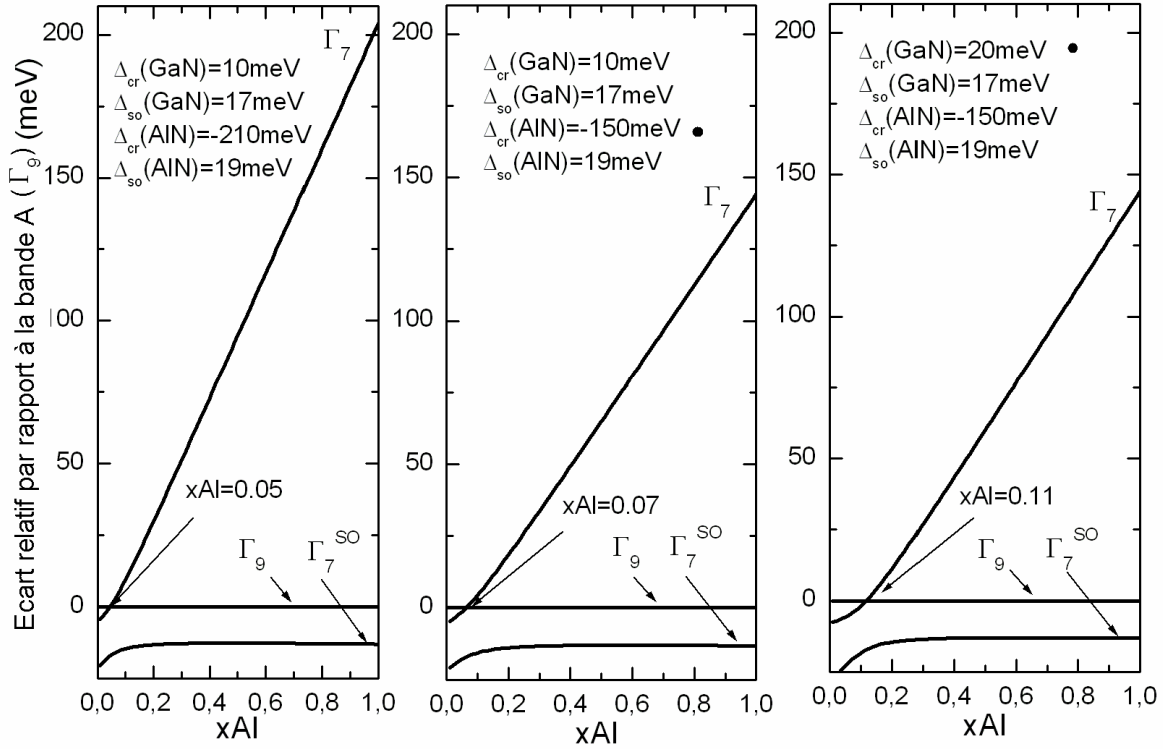


Fig. 1.5 Energies des bandes de valence en fonction de la composition de l'alliage pour différentes valeurs du champ cristallin par rapport à l'énergie de la bande A [14]. La valeur qui change entre deux figures consécutives est repérée par un point.

3.2 Influence de la contrainte

3.2.1 Relations de dispersion

Le modèle de Kane ne permet cependant pas de décrire précisément la bande de valence. Une description plus réaliste nécessite l'addition de termes perturbatifs du second ordre issus de l'interaction $\vec{k} \cdot \vec{p}$ avec d'autres bandes éloignées. Cette interaction au second ordre est décrite par l'Hamiltonien de Luttinger-Kohn qui s'obtient dans la base $|X\rangle$, $|Y\rangle$, $|Z\rangle$, grâce à une méthode similaire à celle du modèle de Kane. Notons justement, que contrairement à la matrice de Kane, l'Hamiltonien de Luttinger-Kohn est une matrice de dimension 6x6 car elle est uniquement associée aux bandes de valence. Elle est diagonale par blocs et s'écrit :

$$H_{(6 \times 6)}(k) = \begin{matrix} (X,Y,Z) \uparrow & (X,Y,Z) \downarrow \\ \begin{bmatrix} H_{(3 \times 3)} & 0 \\ 0 & H_{(3 \times 3)} \end{bmatrix} \end{matrix} \quad (1.11)$$

$$\text{Avec : } H_{(3 \times 3)}(k) = \begin{bmatrix} L_1 k_x^2 + M_1 k_y^2 + M_2 k_z^2 & N_1 k_x k_y & N_2 k_z k_x \\ N_1 k_x k_y & L_1 k_y^2 + M_1 k_x^2 + M_2 k_z^2 & N_2 k_z k_y \\ N_2 k_z k_x & N_2 k_z k_y & L_2 k_z^2 + M_3 (k_x^2 + k_y^2) \end{bmatrix} \quad (1.12)$$

La bande de valence est décrite par l'Hamiltonien $\Xi_{6 \times 6}(k)$, qui est la somme de l'Hamiltonien de Luttinger-Kohn $H_{6 \times 6}(k)$ et de l'Hamiltonien en $\vec{k} = \vec{0}$. Cette dernière matrice s'obtient aisément en posant $k=0$ dans la matrice de Kane. $H_{6 \times 6}(\vec{k} = \vec{0})$. La matrice de Kane étant écrite dans la base des u_i , un passage de la base $|X\rangle, |Y\rangle, |Z\rangle$ aux u_i doit être effectué sur la matrice de Luttinger-Kohn. En introduisant les paramètres tels que :

$$A_1 = L_2; \quad A_2 = M_3; \quad A_3 = M_2 - L_2; \quad A_5 = \frac{N_1}{2}; \quad A_6 = \frac{N_2}{\sqrt{2}} \quad (\text{au terme } \hbar^2/2m_0 \text{ près})$$

on obtient :

$$\Xi_{6 \times 6}(k) = H_{6 \times 6}(\vec{k} = \vec{0}) + H_{6 \times 6}(k) = \begin{bmatrix} F & 0 & -H^* & 0 & K^* & 0 \\ 0 & G & \sqrt{2}\Delta_3 & -H^* & 0 & K^* \\ -H & \sqrt{2}\Delta_3 & \lambda & 0 & I^* & 0 \\ 0 & -H & 0 & \lambda & \sqrt{2}\Delta_3 & I^* \\ K & 0 & I & \sqrt{2}\Delta_3 & G & 0 \\ 0 & K & 0 & I & 0 & F \end{bmatrix} \quad (1.13)$$

Où :

$$F = \Delta_1 + \Delta_2 + \lambda + \theta; \quad \lambda = \frac{\hbar^2}{2m_0} [A_1 k_z^2 + A_2 (k_x^2 + k_y^2)]; \quad K = \frac{\hbar^2}{2m_0} [A_5 (k_x + i k_y)^2]; \quad G = \Delta_1 - \Delta_2 + \lambda + \theta$$

$$\theta = \frac{\hbar^2}{2m_0} [A_3 k_z^2 + A_4 (k_x^2 + k_y^2)]; \quad H = \frac{\hbar^2}{2m_0} [i A_6 (k_x + i k_y) k_z - k_y]; \quad I = \frac{\hbar^2}{2m_0} [i A_6 (k_x + i k_y) k_z]$$

Dans le cadre de l'approximation quasi-cubique l'Hamiltonien $H_{6 \times 6}(k)$ se simplifie grâce aux relations qui relient les paramètres de bande de valence A_i ($i=1$ à 6) :

$$A_1 = A_2 + 2A_4, \quad A_3 = -2A_4 = -\sqrt{2}A_6 + 4A_5 \quad (1.14)$$

Ainsi, il est possible de déterminer les relations de dispersion de la bande de valence dans un matériau non contraint.

Lorsque le matériau est soumis à une déformation, un terme supplémentaire vient s'ajouter à l'Hamiltonien $\Xi_{6 \times 6}(k)$ pour décrire la bande de valence. Les effets de contrainte sont calculés par la théorie des potentiels de déformation. On montre que, l'Hamiltonien contraint s'obtient à partir de l'Hamiltonien de Luttinger-Kohn à l'aide des transformations suivantes :

$A_i \rightarrow D_i$, $k_i, k_j \rightarrow \varepsilon_{ij}$ où D_i désigne les potentiels de déformation. Dans notre cas, on s'intéresse plus particulièrement à la structure de bande au centre de la zone de Brillouin. En $\vec{k} = \vec{0}$, il est possible de diagonaliser analytiquement la matrice représentant l'Hamiltonien de la bande de valence. Les énergies propres sont les suivantes :

$$\begin{aligned} E_V^A &= \Delta_1 + \Delta_2 + \theta_\varepsilon + \lambda_\varepsilon \\ E_V^B &= \frac{\Delta_1 - \Delta_2 + \theta_\varepsilon}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta_1 - \Delta_2 + \theta_\varepsilon}{2}\right)^2 + 2\Delta_3^2} \\ E_V^C &= \frac{\Delta_1 - \Delta_2 + \theta_\varepsilon}{2} - \sqrt{\left(\frac{\Delta_1 - \Delta_2 + \theta_\varepsilon}{2}\right)^2 + 2\Delta_3^2} \end{aligned} \quad (1.15)$$

θ_ε et λ_ε sont liés aux termes de déformation ε_{ii} par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \theta_\varepsilon &= D_1 \varepsilon_{zz} + D_2 (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \\ \lambda_\varepsilon &= D_3 \varepsilon_{zz} + D_4 (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \end{aligned} \quad (1.16)$$

D_i ($i=1$ à 4) sont les potentiels de déformation de la bande de valence. La composante hydrostatique de la déformation entraîne un décalage de la bande de conduction d'une quantité P_{ce} qui dépend des potentiels de déformation à travers la relation :

$$P_{ce} = a_{cz} \varepsilon_{zz} + a_{ct} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \quad (1.17)$$

Ainsi l'énergie de la bande de conduction vaut :

$$E_c = \Delta_1 + \Delta_2 + E_g + P_{ce} \quad (1.18)$$

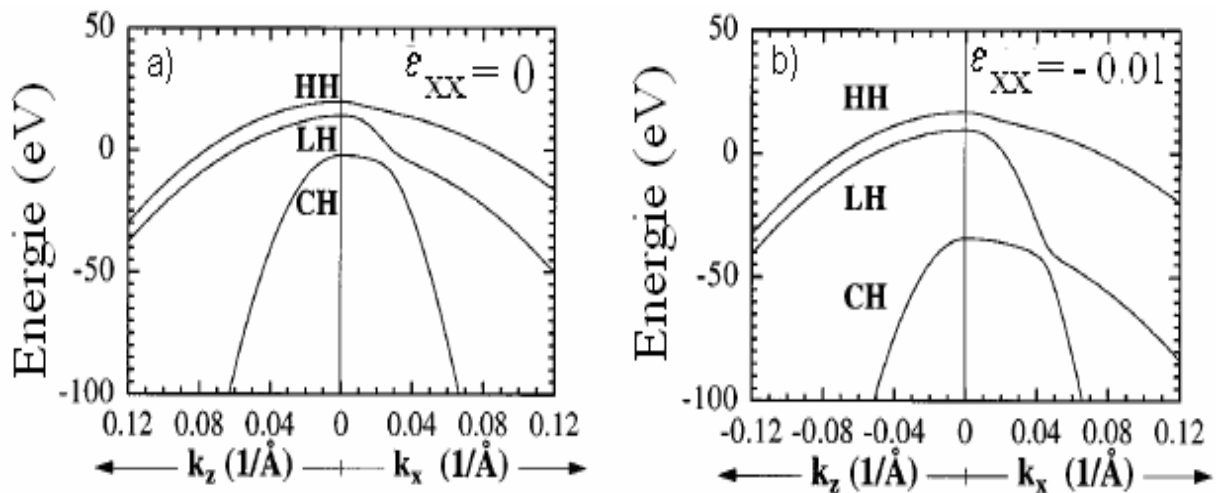


Fig. 1.6 Relation de dispersion des énergies des bandes de valence en l'absence (a) et en présence d'une déformation (b), dans GaN [21].

Les énergies des transitions excitoniques (A, B et C) varient en fonction de la déformation. Sont représentées sur la figure 1.6a et 1.6b, les courbes de dispersion des énergies de la bande

de valence de GaN en l'absence et en présence d'une déformation ($\epsilon_{xx}=-0.01$). Les calculs ont été effectués dans le cas d'une contrainte biaxiale planaire ($\epsilon_{xx}=\epsilon_{yy}$ et ϵ_{zz} proportionnel à ϵ_{xx}). En $\vec{k} = \vec{0}$, on constate que les énergies de A et B sont peu modifiées par la contrainte, contrairement à celle de C qui dépend fortement de la déformation.

3.2.2 Influence de la contrainte sur les masses effectives

Il est nécessaire de connaître les masses effectives des particules afin de calculer leurs énergies de confinement dans les hétérostructures à puits quantiques. La masse effective est un paramètre qui caractérise chacune des bandes et dans une structure wurtzite, elle est anisotrope :

$$m_{\alpha\beta} = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \right)^{-1} \quad (1.19)$$

Où α et β représentent les axes x, y et z. Il est donc nécessaire de connaître la relation de dispersion des énergies des différentes bandes. Lorsque l'on tient compte de la déformation, la diagonalisation de l'Hamiltonien total devient dès lors très délicate. Néanmoins lorsque $k \rightarrow 0$ ou lorsque k devient très grand, moyennant certaines approximations (termes en k d'ordre supérieur à 2 négligés), il est possible de trouver des relations approchées des énergies propres. Ainsi, Chuang et al. [21] ont calculé au voisinage du centre de la zone de Brillouin les énergies propres suivantes :

$$\begin{aligned} E_v^A(k) &= F \\ E_v^B(k) &= \frac{G + \lambda}{2} + \sqrt{\left(\frac{G - \lambda}{2}\right)^2 + \Delta^2} \\ E_v^C(k) &= \frac{G + \lambda}{2} + \sqrt{\left(\frac{G - \lambda}{2}\right)^2 + \Delta^2} \end{aligned} \quad (1.20)$$

Où : $F = \Delta_1 + \Delta_2 + \theta + \lambda$, $G = \Delta_1 - \Delta_2 + \theta + \lambda$ et $\Delta = \sqrt{2}\Delta_3$

$$\text{Avec : } \lambda = \frac{\hbar^2}{2m_0} [A_1 k_z^2 + A_2 (k_x^2 + k_y^2)] + \lambda_\epsilon \text{ et } \theta = \frac{\hbar^2}{2m_0} [A_3 k_z^2 + A_4 (k_x^2 + k_y^2)] + \theta_\epsilon$$

On s'intéresse plus particulièrement aux masses effectives dans la direction de croissance (z) mais aussi à celles dans le plan de croissance. En utilisant l'équation (1.19), on peut montrer que les masses effectives s'écrivent:

Energies de bande de valence	Selon l'axe c	Dans le plan de croissance
E_v^A (trous lourds)	$-(A_1 + A_3)^{-1}$	$-(A_2 + A_4)^{-1}$
E_v^B (trous légers)	$- \left[A_1 + \left(\frac{E_v^B - \lambda_\varepsilon}{E_v^B - E_v^C} \right) A_3 \right]^{-1}$	$- \left[A_2 + \left(\frac{E_v^B - \lambda_\varepsilon}{E_v^B - E_v^C} \right) A_4 \right]^{-1}$
E_v^C (couplage spin-orbite)	$- \left[A_1 + \left(\frac{E_v^C - \lambda_\varepsilon}{E_v^B - E_v^C} \right) A_3 \right]^{-1}$	$- \left[A_2 + \left(\frac{E_v^C - \lambda_\varepsilon}{E_v^B - E_v^C} \right) A_4 \right]^{-1}$

Tableau 3. Masses effectives (en unité de m_0) des trous lourds et légers selon l'axe de croissance ainsi que dans le plan de croissance d'une hétérostructure soumise à une contrainte (cas général).

On constate que la masse effective des trous lourds est indépendante de la contrainte quelque soit la direction considérée. D'autre part, les formules ci-dessous montrent que les masses effectives dépendent de la contrainte uniquement à travers le terme θ_ε . Ainsi, lorsque la

déformation augmente, la quantité $\left(\frac{E_v^B - \lambda_\varepsilon}{E_v^B - E_v^C} \right)$ tend vers 1. La masse effective des trous

légers tend alors vers celle des trous lourds. L'association de la bande A aux trous lourds et de la bande B aux trous légers perd alors tout son sens si bien que dans les puits quantiques GaN/AlGaN on ne parlera plus que de « bande A » et de « bande B ». Un raisonnement similaire montre que lorsque la contrainte augmente, la masse effective de la bande C tend vers $-1/A_1$. Enfin, la masse transverse des trous associés au couplage spin-orbite tend vers $-1/A_2$ pour une contrainte très importante.

La masse effective des électrons est quant à elle supposée isotrope. La masse effective des électrons dans GaN a été mesurée par plusieurs auteurs en utilisant des techniques expérimentales très variées, comme, par exemple, la rotation de Faraday, la résonance cyclotron, les mesures par effet Hall, la réflectivité infrarouge, etc. Les valeurs obtenues varient entre $0.1 m_0$ et $0.28 m_0$ [21-23, 33-35], avec la majorité des résultats convergeant vers $0.2-0.23 m_0$. Vurgaftman *et al.* [22,23] conseille la valeur $0.2 m_0$.

Sont représentées sur la figure 1.7, l'évolution des différentes masses effectives dans le cas d'un semi-conducteur soumis à une contrainte biaxiale planaire ($\varepsilon_x = \varepsilon_y$ et ε_{zz} est proportionnel à ε_{xx}).

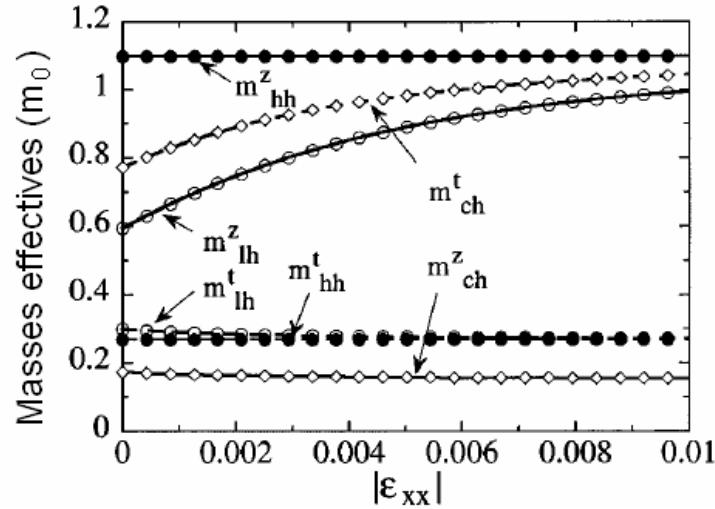


Fig. 1.7 Evolution des masses effectives associées aux différentes bandes de valence dans GaN en fonction de la déformation pour une contrainte biaxiale planaire [21].

Dans AlN, la masse effective des électrons est prédite anisotrope mais sa valeur n'est pas bien connue. Vurgaftman *et al.* [22,23] conseillent les valeurs $m_e^z = 0.3 m_0$ et $m_e^t = 0.32 m_0$ pour les masses effectives parallèle et perpendiculaire à l'axe c . Les masses des trous dans AlN sont prédites fortement anisotropes [21,36,37] avec des valeurs calculées pour les masses selon l'axe de croissance de $m_{hh}^z = 3.7 m_0$ et dans le plan de $m_{hh}^t = 0.63 m_0$. Ce que l'on peut retenir, c'est qu'encore une fois, la contrainte modifie la valeur des masses effectives des particules. Plus la particule est lourde mieux elle est confinée. La position des énergies de confinement s'en trouve alors modifiée.

4. Hétérostructures à puits quantiques

4.1 Puits quantique : définition

Depuis de nombreuses années, la physique des hétérostructures à base de semiconducteurs s'est développée parallèlement à celle des semiconducteurs massifs. Si bien qu'il est désormais possible de réaliser, par épitaxie sous jets moléculaires, des empilements de couches minces (d'épaisseur typiquement inférieure à 30 nm) de deux semiconducteurs de bande interdite différente. La définition du puits quantique implique l'existence de deux types de puits. Les hétérostructures de type I dans lesquelles les extrema des bandes de valence et de conduction sont situés dans le même matériau. Les électrons et les trous sont alors confinés dans le même semiconducteur. Dans les hétérostructures de type II, les électrons et les trous sont spatialement séparés. En ce qui concerne les puits quantiques de type I, les porteurs sont

confinés dans la direction de croissance, mais leur mouvement dans le plan des couches reste libre. On parle alors de structure bidimensionnelle. La faible épaisseur du puits entraîne une discrétisation des énergies de confinement des porteurs le long de l'axe de croissance.

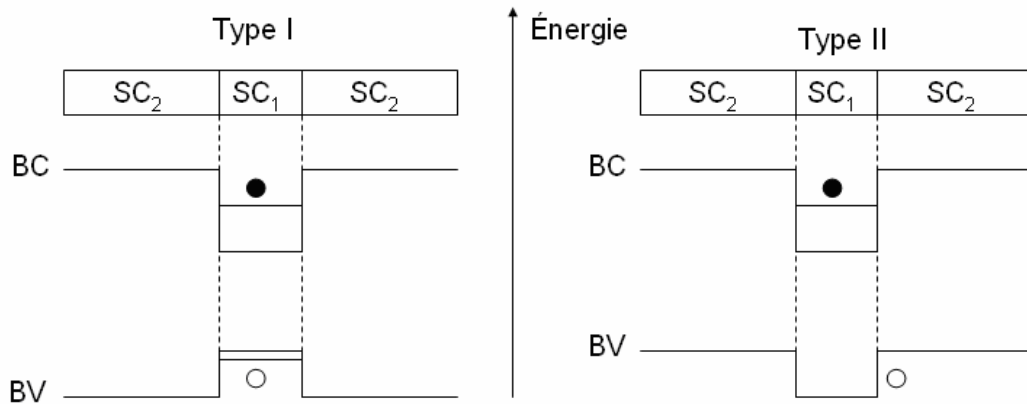


Fig. 1.8 Alignement des bandes de conduction et valence dans une hétérostructure de type I et de type II.

La structure des échantillons que nous étudions est de type I, et met en jeu des contraintes et des déformations. Lorsqu'un matériau dont le paramètre de maille diffère légèrement de celui du substrat sur lequel il est déposé, le paramètre de maille de la couche s'adapte à celui du substrat. La couche ainsi déformée accumule de l'énergie élastique et lorsqu'elle atteint une épaisseur critique, des dislocations apparaissent pour réduire cette énergie, affectant ainsi la qualité cristalline du matériau. Dans la suite de ce travail, ces phénomènes de relaxation seront considérés comme négligeables dans la mesure où les couches épitaxiées sont minces. Les contraintes jouent un rôle essentiel dans la configuration électronique d'un puits quantique. Elles peuvent modifier la largeur de la bande interdite (et par là même la profondeur du puits), mais surtout générer une polarisation d'origine piézoélectrique. Nous nous pencherons donc ultérieurement sur l'étude des différents phénomènes précités.

Les hétérostructures à base de nitrures ont la particularité de présenter un fort champ électrique interne. Ce dernier résulte de la somme d'une polarisation spontanée et d'une polarisation piézoélectrique dont les contributions sont comparables d'après Bernardini et al. [29,31]. Une manifestation d'un tel phénomène est la modification des propriétés électroniques de l'hétérostructure contenant les puits quantiques [32]. L'effet du champ électrique sur les propriétés optiques dans les hétérostructures sera étudié dans les paragraphes 4.4 et 4.5, dans lesquels nous nous intéresserons plus particulièrement au cas du système GaN/AlGaN.

4.2 Déformations et contraintes

Comme nous l'avons évoqué auparavant, la croissance épitaxiale de couches de matériaux ayant des paramètres de maille différents induit une contrainte biaxiale dans le plan. Dans le cas de la structure wurtzite les éléments non nuls du tenseur des déformations sont:

$$\text{Dans le plan de la couche } \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a_s - a_c}{a_c} \quad (1.21)$$

$$\text{Dans la direction de croissance } \varepsilon_{zz} = \frac{c_{\perp} - c_c}{c_c} \quad (1.22)$$

Où a_s désigne le paramètre de maille dans le plan du substrat, a_c celui du matériau. Si $a_c > a_s$, alors la couche épitaxiée est en compression. Dans le cas contraire, la couche est en tension. Si $a_c = a_s$, la couche est en accord de maille. Si les déformations sont faibles, les composantes du tenseur de contraintes sont liées à celles du tenseur des déformations par la loi de Hooke.

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \end{bmatrix} \quad (1.23)$$

Si la surface est libre de contrainte, l'équilibre statique entraîne l'annulation du terme σ_{zz} , et :

$$\sigma_{zz} = 2C_{13}\varepsilon_{xx} + C_{33}\varepsilon_{zz} = 0 \quad (1.24)$$

On peut alors écrire la déformation suivant l'axe de croissance en fonction de la déformation dans le plan :

$$\varepsilon_{zz} = \frac{-2C_{13}}{C_{33}}\varepsilon_{xx} \quad (1.25)$$

Pour une contrainte biaxiale, la combinaison de relations (1.23) et (1.25) permet d'écrire les composantes non nulles du tenseur des contraintes comme suit:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \left(C_{11} + C_{12} - \frac{2C_{13}^2}{C_{33}} \right) \varepsilon_{xx} \quad (1.26)$$

La nullité des ε_{ij} pour $i \neq j$ entraîne : $\sigma_{xy} = \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = 0$.

4.3 Polarisation piézoélectrique et spontanée dans un puits quantique

Dans leur état d'équilibre, les matériaux GaN et $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ possèdent une polarisation spontanée [22, 23, 29, 38-40]. Elle résulte de la non coïncidence des barycentres des charges

positives (les atomes Ga et Al) et des charges négatives (les atomes d'azote). Il se forme alors dans chaque maille un dipôle. Les effets de ces dipôles se conjuguent alors à travers toute la structure pour engendrer une polarisation macroscopique. L'apparition d'une polarisation piézoélectrique s'explique de la même façon que celle de la polarisation spontanée, c'est-à-dire une non superposition des barycentres des charges positives et négatives. Cette non superposition trouve son origine dans la modification de la symétrie du cristal sous l'effet de la contrainte. Le tenseur piézo-électrique e_{ijk} est un tenseur de rang 3 qui permet, soit de déterminer la déformation d'un cristal piézo-électrique, induite par un champ électrique, soit de calculer la polarisation \vec{P} qui résulte de l'état de contrainte du cristal. C'est plutôt le second cas qui nous concerne lorsqu'on étudie des puits quantiques contraints :

$$P_i = e_{ijk} \epsilon_{jk} = d_{ijk} \sigma_{jk}$$

(1.27)

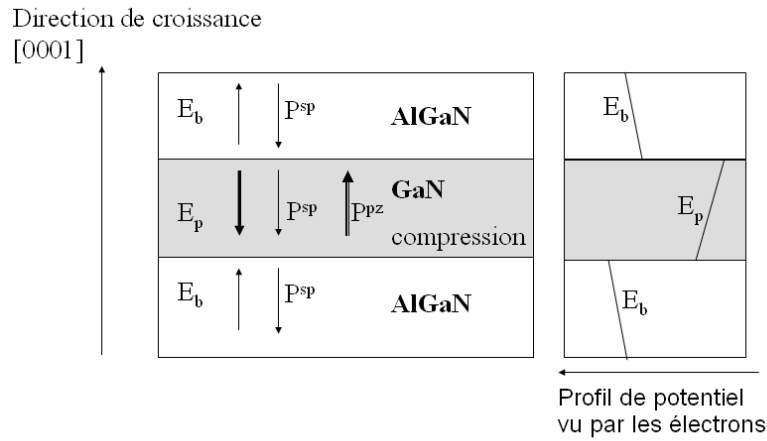


Fig. 1.9 Polarisations piézoélectrique et spontanée dans un puits quantique contraint $Al_xGa_{1-x}N/GaN/Al_xGa_{1-x}N$ avec le profil de potentiel en bande de conduction correspondant.

Comme le tenseur piézo-électrique et le tenseur des modules de déformation peuvent être manipulés sous forme matricielle, nous pouvons exprimer l'équation (1.27) de la manière suivante :

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.28)$$

En l'absence de contrainte de cisaillement $\epsilon_{ij} = \sigma_{ij} = 0$ avec $i \neq j$. Les termes e_{ij} sont les coefficients piézo-électriques exprimés en C/m². Les règles de symétrie intrinsèques à la

maille wurtzite, entraînent l'annulation de nombreux coefficients du tenseur piézoélectrique. Ainsi, l'équation (1.28) montre que seule la composante P_z , selon l'axe c reste non nulle en l'absence de contraintes de cisaillement ($\sigma_{ij}=0$ pour $i \neq j$). Les valeurs de ces paramètres restent encore soumises à discussion car la littérature fournit des estimations très variées [22,23, 40-42]. Vurgaftmann et al. recommandent des valeurs intermédiaires entre celles que l'on peut trouver dans la littérature. Elles sont données dans le tableau 4. Une loi de Vegard est utilisée pour interpoler les paramètres de $Al_xGa_{1-x}N$ à partir des données des binaires AlN et GaN. Il est possible de relier les coefficients piézo-électriques e_{ij} aux modules piézo-électriques d_{ik} , qui sont exprimés en pV/m. En combinant la relation (1.28) avec la loi de Hooke (1.23), par identification, il est possible d'exprimer les coefficients d_{ik} en fonction des e_{ij} . Il en résulte :

$$d_{31} = \frac{e_{31}C_{33} - e_{33}C_{13}}{C_{11}C_{33} + C_{12}C_{33} - 2C_{13}^2} \quad \text{et} \quad d_{33} = \frac{e_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2e_{31}C_{13}}{C_{11}C_{33} + C_{12}C_{33} - 2C_{13}^2} \quad (1.29)$$

	GaN	AlN
C_{11} (Gpa)	390	396
C_{12} (Gpa)	145	137
C_{13} (GPa)	106	108
C_{33} (GPa)	398	373
d_{13} (pV/m)	3.1	5.4
P_{sp} (C/m ²)	-0.034	-0.09

Tableau 4. Constantes élastiques, coefficient piézo-électrique et polarisation spontanée des matériaux GaN et AlN d'après [22,23].

4.4 Répartition du champ électrique dans un puits quantique GaN/AlGaN

Dans la plupart des échantillons qui seront étudiés par la suite, on suppose qu'il n'y a pas de polarisation piézoélectrique dans la barrière (absence de contrainte). Par conséquent $P_z^{AlGaN}=0$. Par contre cette dernière reste toujours le siège d'une polarisation spontanée.

En l'absence de charges libres (non liées à un atome ou engagées dans les liaisons de la structure cristalline), et d'après l'équation de Maxwell : $div\vec{D} = \rho_{libre} = 0$. \vec{D} est le vecteur déplacement électrique : $\vec{D} = \epsilon_0\epsilon_r\vec{E} + \vec{P}$, où ϵ_0 est la constante diélectrique du vide, ϵ_r la constante diélectrique statique relative, \vec{E} le champ électrique et \vec{P} le vecteur polarisation

d'origine piézoélectrique ou spontanée (ferroélectrique). Il s'ensuit l'existence de champs électriques uniformes dans le puits ainsi que dans les barrières.

Les champs électriques qui règnent au sein de la barrière et du puits sont reliés aux différentes polarisations par la continuité du vecteur déplacement à travers l'interface puits/barrière :

$$\varepsilon_0 \varepsilon_b E_b + P_b = \varepsilon_0 \varepsilon_p E_p + P_p \quad (1.30)$$

E_b et E_p désignent respectivement les champs électriques dans les barrières et dans le puits. De même, P_b et P_p sont les polarisations (piézoélectrique et spontanée) dans les barrières et dans le puits. Si on considère une hétérostructure formée de deux barrières d'épaisseur totale L_b et d'un puits d'épaisseur L_p , et si on définit V_{sur} et V_{sub} respectivement comme étant le minimum de la bande de conduction en surface et à l'interface hétérostructure/substrat (la référence des potentiels étant prise au niveau de Fermi) alors on peut écrire :

$$E_b L_b + E_p L_p = V_{\text{sur}} - V_{\text{sub}} \quad (1.31)$$

Si on impose après rééquilibrage des charges que le niveau de Fermi reste situé au milieu du gap alors $V_{\text{sur}} - V_{\text{sub}} = 0$.

La combinaison des équations précédentes permet d'écrire :

Le champ électrique dans le puits et dans la barrière :

$$E_p = \frac{L_b (P_b - P_p)}{\varepsilon_0 (\varepsilon_p L_b + \varepsilon_b L_p)} \quad \text{et} \quad E_b = \frac{-L_p (P_b - P_p)}{\varepsilon_0 (\varepsilon_p L_b + \varepsilon_b L_p)} \quad (1.32)$$

En supposant que la constante diélectrique de l'alliage varie peu avec la concentration (en effet, la constante diélectrique relative de GaN est 8.9 et celle de AlN est 8.5 [39,43]), ce qui entraîne $\varepsilon_r = \varepsilon_p = \varepsilon_b$ les relations précédentes se simplifient et deviennent:

$$E_b = \frac{-\Delta F L_p}{L_p + L_b} \quad \text{et} \quad E_p = \frac{\Delta F L_b}{L_p + L_b} \quad \text{avec} \quad \Delta F = \frac{P_b - P_p}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (1.33)$$

ΔF représente le champ électrique qui règnerait dans un puits quantique où les largeurs barrières seraient infinies.

La figure 1.10 nous montre que l'intensité du champ électrique qui règne dans un puits quantique peut être considérée comme proportionnelle à la composition de l'alliage. Bien que l'intensité du champ électrique évolue linéairement, elle reste légèrement plus faible que celle prédite par le calcul. La relaxation des couches peut entraîner une réduction du champ piézoélectrique. L'interdiffusion aux interfaces diminue localement la discontinuité de polarisation sans modifier la discontinuité totale [17]. Leroux et al. [14] ont montré une proportionnalité de l'intensité du champ électrique en fonction de la composition d'aluminium avec une pente égale à 0.55 kV/cm/%Al ($F(\text{MV/cm}) = 5.5x$). En résumé, dans les

hétérostructures $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en phase wurtzite règne alors un champ électrique très intense de l'ordre du MV/cm qui modifie fortement les transitions électroniques. Nous allons maintenant voir comment les transitions électroniques du puits sont affectées par le champ électrique interne.

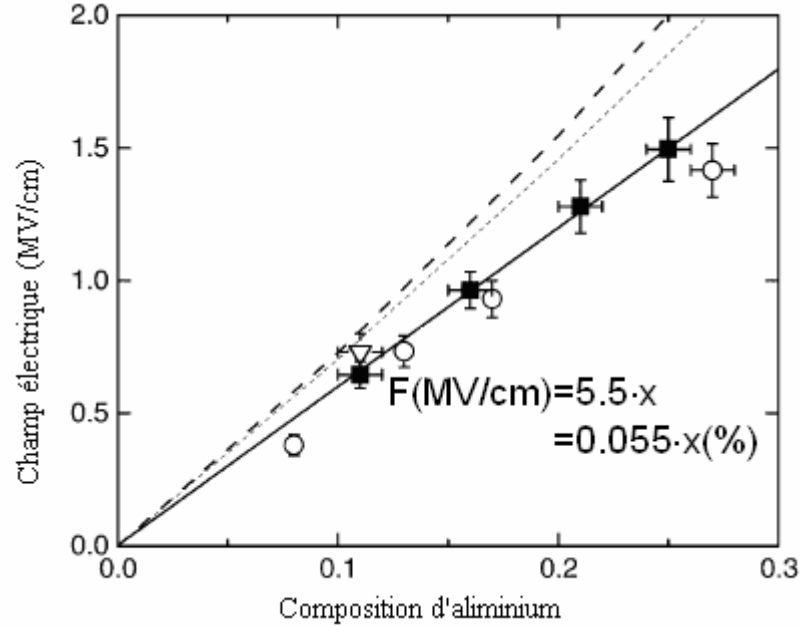


Fig. 1.10 Evolution de l'intensité du champ électrique dans un puits quantique en fonction de la composition de l'alliage [14]. Les symboles représentent les mesures effectuées sur des échantillons à multipuits quantiques épitaxiés sur saphir. Le trait continu représente l'ajustement des calculs aux données expérimentales. Les pointillés représentent les champs électriques calculés théoriquement sur différents échantillons.

4.5 Confinement électronique dans un puits quantique contraint

4.5.1 Etats électroniques des porteurs dans le puits

L'existence d'un champ électrique dans le puits et dans les barrières a pour effet d'incliner les bandes de conduction et de valence dans les différentes couches. Plus précisément, les énergies de transitions dans un puits quantique soumis à un champ électrique sont plus faibles que celles d'un puits quantique carré de mêmes caractéristiques. D'autre part, puisque la symétrie du potentiel est brisée et contrairement au puits carré (où seules les transitions avec Δn paire sont possibles), toutes les transitions E_{ij} entre un électron et un trou deviennent permises. Si on définit (E_i) l'énergie de confinement du i ème niveau pour les électrons et (H_j) l'énergie de confinement du j ème niveau pour les trous, alors l'énergie de transition E_{ij} entre le niveau i et le niveau j s'écrit :

$$E_{ij}(x, L_p) = E_g(\text{GaN}) + E_i(x, L_p) + H_i(x, L_p) - |e \cdot E_p(x, L_p) L_p| \quad (1.34)$$

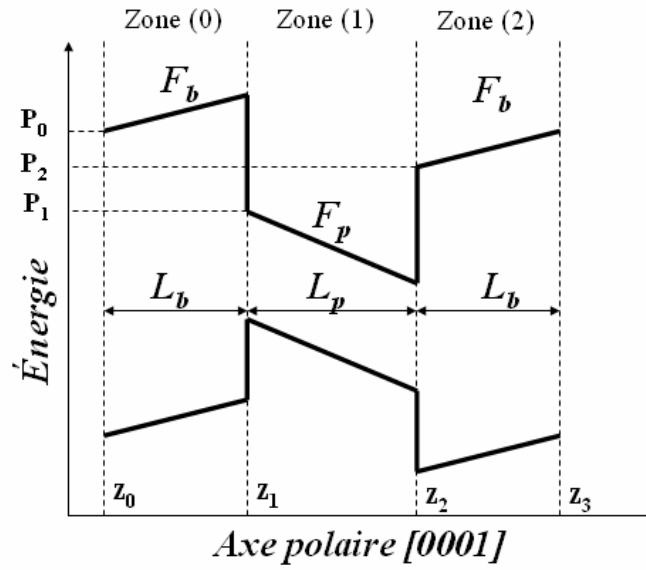


Fig. 1.11 Alignement des bandes de conduction et de valence d'un puits quantique piézoélectrique

Toutes les grandeurs dépendent des caractéristiques géométriques du puits (largeur du puits) et de la composition de la barrière x . $E_g(\text{GaN})$ désigne le gap du puits de GaN, $E_p(x, L_p)$ le champ électrique dans le puits et e la charge de l'électron. En séparant le mouvement dans le plan des couches de celui dans la direction perpendiculaire, la fonction d'onde des électrons s'écrit sous la forme suivante dans l'approximation de la fonction enveloppe :

$$\Psi(r) = f(z) \exp(i(k_1 x + k_2 y)) \phi(r) \quad (1.35)$$

Où $\phi(r)$ est la fonction de Bloch du minimum de la bande de conduction. La fonction enveloppe $f_n(z)$ est solution de l'équation de Schrödinger suivante en introduisant la masse effective des électrons ou des trous :

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 f_n(z)}{dz^2} + V(z) f_n(z) = E_n f_n(z) \quad (1.36)$$

Où E_n est l'énergie de confinement de la sous-bande n . Pour simplifier la notation, par la suite, nous travaillerons sur la sous-bande n , on notera E l'énergie et f la fonction d'onde correspondante.

Le formalisme de matrice de transfert est souvent utilisé pour déterminer les états d'énergie dans un puits de potentiel quelconque [43,44]. Il est possible de l'adapter à un potentiel triangulaire. La figure 1.11 montre clairement que dans la zone (i) le potentiel est de la forme : $V(z) = eF^*(z - z_i) + P_i$. F_i désigne le champ électrique dans la zone (i), z_i l'abscisse de l'interface entre les zones (i-1) et (i), P_i et la valeur du potentiel en $z = z_i$. Plaçons-nous dans

la zone (i). Notons f_i la fonction d'onde associée à cette zone. En posant :

$$Z_i = k_F^i \left(z - z_i - \frac{E - P_i}{eF_i} \right) \quad (1.37)$$

$$\text{Avec } k_F^i = \sqrt[3]{\frac{2m_i e F_i}{\hbar^2}}$$

Le changement de variable permet d'écrire l'équation de Schrödinger sous la forme

$$\frac{d^2 f_i}{dZ_i^2} - Z_i f_i = 0. \text{ La solution générale de cette équation différentielle est une combinaison}$$

linéaire des fonctions d'Airy.

$$f_i(z) = \alpha_i \text{Ai}(Z_i) + \beta_i \text{Bi}(Z_i) \quad (1.38)$$

La continuité de la fonction d'onde f et du courant de probabilité $(1/m)df/dz$ au niveau de l'interface entre les zones (i) et (i+1) (c'est-à-dire au niveau de l'abscisse z_{i+1}) impose les relations suivantes:

$$\begin{aligned} \alpha_i \text{Ai} \left[k_F^i \left(z_{i+1} - z_i - \frac{E - P_i}{eF_i} \right) \right] + \beta_i \text{Bi} \left[k_F^i \left(z_{i+1} - z_i - \frac{E - P_i}{eF_i} \right) \right] &= \alpha_{i+1} \text{Ai} \left[-k_F^{i+1} \left(\frac{E - P_{i+1}}{eF_{i+1}} \right) \right] + \beta_{i+1} \text{Bi} \left[-k_F^{i+1} \left(\frac{E - P_{i+1}}{eF_{i+1}} \right) \right] \\ \frac{\alpha_i k_F^i}{m_i} \text{Ai}' \left[k_F^i \left(z_{i+1} - z_i - \frac{E - P_i}{eF_i} \right) \right] + \frac{\beta_i k_F^i}{m_i} \text{Bi}' \left[k_F^i \left(z_{i+1} - z_i - \frac{E - P_i}{eF_i} \right) \right] &= \frac{\alpha_{i+1} k_F^{i+1}}{m_{i+1}} \text{Ai}' \left[-k_F^{i+1} \left(\frac{E - P_{i+1}}{eF_{i+1}} \right) \right] + \frac{\beta_{i+1} k_F^{i+1}}{m_{i+1}} \text{Bi}' \left[-k_F^{i+1} \left(\frac{E - P_{i+1}}{eF_{i+1}} \right) \right] \end{aligned}$$

On obtient donc une relation de récurrence entre les coefficients de la zone i et ceux de la zone i+1 :

$$\begin{bmatrix} \frac{\text{Ai}^{(i)}}{k_f^i \text{Ai}'^{(i)}} & \frac{\text{Bi}^{(i)}}{k_f^i \text{Bi}'^{(i)}} \\ \frac{1}{m_i} & \frac{1}{m_i} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_i \\ \beta_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\text{Ai}^{(i+1)}}{k_f^{i+1} \text{Ai}'^{(i+1)}} & \frac{\text{Bi}^{(i+1)}}{k_f^{i+1} \text{Bi}'^{(i+1)}} \\ \frac{1}{m_{i+1}} & \frac{1}{m_{i+1}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_{i+1} \\ \beta_{i+1} \end{bmatrix} \quad (1.39)$$

Cette relation peut encore écrire sous la forme

$$M_{i+1}^- \begin{bmatrix} \alpha_i \\ \beta_i \end{bmatrix} = M_{i+1}^+ \begin{bmatrix} \alpha_{i+1} \\ \beta_{i+1} \end{bmatrix} \Leftrightarrow \begin{bmatrix} \alpha_{i+1} \\ \beta_{i+1} \end{bmatrix} = (M_{i+1}^+)^{-1} M_{i+1}^- \begin{bmatrix} \alpha_i \\ \beta_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{i+1} \\ \beta_{i+1} \end{bmatrix} = U_{i+1,i} \begin{bmatrix} \alpha_i \\ \beta_i \end{bmatrix} \quad (1.40)$$

Où $U_{i+1,i}$ est la matrice de transfert permettant le passage de la couche i à la couche i+1. Finalement, il est possible d'exprimer les constantes d'intégration dans la région (2) en fonction de celles de la région (0) par un produit matriciel. Etant donné la forme du potentiel (confère figure 1.11), et afin d'assurer que la fonction d'onde s'annule bien à l'infini, on impose une barrière de hauteur infinie en $z = 0$; ainsi $f(z = 0) = 0$. Cette condition permet d'initialiser le calcul. Les conditions aux limites $f(z \rightarrow \infty) = 0$ ainsi que la nature des fonctions d'Airy imposent l'annulation du coefficient B_3 , ce qui se produit lorsque l'énergie de confinement est atteinte. Il s'agit donc de résoudre une équation dont l'inconnue est l'énergie de confinement. La résolution de cette équation ne peut être envisagée que numériquement. Les fonctions d'Airy et leurs dérivées n'ont pas d'expression analytique simple et leurs valeurs

sont tirées de développements limités ou asymptotiques. Il est donc intéressant de noter que le Wronskien des fonctions Ai et Bi est égal à $1/\pi$, ce qui permet de simplifier l'expression finale de la matrice de transfert:

$$A_i(z)B_i'(z) - A_i'(z)B_i(z) = 1/\pi \quad (1.41)$$

Enfin la fonction d'onde correspondante doit être normalisée : $f_{norm}(z) = \frac{f(z)}{\int_{z_0}^{z_3} f(z)^2 dz}$

Où z_3 est grand devant l'extension de la fonction d'onde. Dans un puits quantique symétrique, il existe toujours au moins un niveau confiné, quelles que soient les caractéristiques du puits. Cependant, dans un puits quantique dissymétrique (c'est le cas des puits quantiques piézo-électriques), il n'existe pas forcément de niveau confiné. Cela se produit par exemple lorsque la masse effective est trop légère, le champ électrique est trop intense, ou lorsque le puits est trop peu profond.

4.5.2 Etats excitoniques

Nous avons vu qu'un semi-conducteur est caractérisé par l'existence d'une bande d'énergie interdite de largeur E_g située entre la bande de valence et la bande de conduction. A l'état fondamental, tous les états de la bande de valence sont occupés par un électron, alors que la bande de conduction est totalement vide. Une excitation élémentaire, réalisable par absorption d'un photon, consiste à faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Cet électron laisse un trou dans la bande de valence. Il se crée alors une paire électron-trou que l'on appelle exciton. L'électron et le trou sont liés par interaction coulombienne. L'exciton peut être décrit comme un système hydrogénoïde formé par les deux particules en interaction coulombienne. La paire électron-trou se déplace alors dans le cristal avec une quantité de mouvement totale définie par un vecteur d'onde \vec{K} . Les propriétés excitoniques seront traitées ultérieurement.

4.5.3 Force d'oscillateur d'une transition optique

4.5.3.1 Cas des transitions bande à bande

La force d'oscillateur traduit la probabilité de transition optique depuis un état initial (la bande de valence) à un état final (la bande de conduction). La théorie des perturbations dépendantes du temps permet de calculer la probabilité par unité de temps de l'état initial $|i\rangle$ de la bande de valence vers l'état final $|f\rangle$ de la bande de conduction suite à l'absorption d'un

photon : $W_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | F | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$. Dans le cas d'une perturbation périodique, le terme d'interaction $v(t)$ sera écrit sous la forme : $v(t) = F(e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)} + e^{-i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)})$, où F est un opérateur indépendant du temps. L'onde électromagnétique sera décrite par le potentiel vecteur :

$$\vec{A} = A_0 \vec{\mathcal{E}}(e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)} + e^{-i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}) \quad (1.42)$$

\vec{k} est la direction du vecteur et $\vec{\mathcal{E}}$ la direction de la polarisation. La condition de jauge de Coulomb ($\text{div}\vec{A} = 0$) impose une onde transverse. D'autre part, l'Hamiltonien d'un électron du cristal en présence d'un potentiel cristallin $V(\vec{r})$ s'exprime de la manière suivante :

$$H = \frac{1}{2m_0} (\vec{p} + e\vec{A})^2 + V(\vec{r}) \quad (1.43)$$

\vec{p} est toujours le vecteur quantité de mouvement, $V(\vec{r})$ est le potentiel périodique du cristal. e est la valeur absolue de la charge de l'électron et m_0 sa masse au repos. En développant le terme $(\vec{p} + e\vec{A})^2$, en tenant compte de la condition de jauge ($\text{div}\vec{A} = 0$) qui induit la commutation de \vec{p} et \vec{A} , et dans les conditions de faible amplitude de l'onde électromagnétique, la relation (1.43) devient :

$$H = H_0 + \frac{e}{m_0 m^*} \vec{A} \vec{p} \quad (1.44)$$

$H_0 = \frac{p^2}{2m_0 m^*}$ est l'Hamiltonien indépendant du temps et $\frac{e}{m_0 m^*} \vec{A} \vec{p}$ le terme perturbatif dépendant du temps. Le terme \vec{A}^2 , est négligé dans le cadre d'une intensité modérée du champ électromagnétique. En remplaçant \vec{A} par son expression et en ne considérant que le terme relatif à $\exp(-i\omega t)$ traduisant l'absorption, le terme d'interaction devient :

$$\frac{eA_0}{m_0 m^*} e^{i\vec{k}\vec{r}} \cdot \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{p} \cdot e^{-i\omega t} = F e^{-i\omega t} \quad (1.45)$$

En utilisant la règle d'or de Fermi, la probabilité de transition radiative (qui est reliée à la force d'oscillateur), par unité de temps, d'un état initial i (d'énergie E_i) vers un état final j (d'énergie E_j) devient donc :

$$W_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 A_0^2}{m_0^2 m^{*2}} \left| \langle f | e^{i\vec{k}\vec{r}} \cdot \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{p} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (1.46)$$

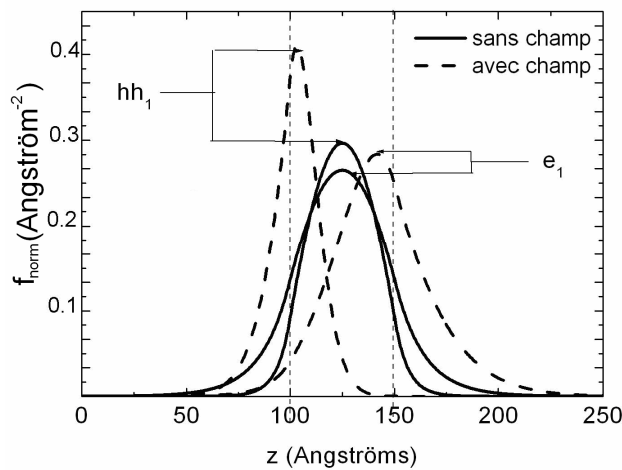
Cas des puits quantiques :

Dans un puits quantique, comme mentionné auparavant, les fonctions d'ondes sont le produit de fonctions enveloppe f_n par des fonctions de Bloch.

On peut expliciter l'élément de matrice de l'équation précédente :

$$\langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | i \rangle = \langle u_{v'} | \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | u_v \rangle \langle f_n | f_{n'} \rangle + \langle f_{n'} | \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | f_n \rangle \langle u_{v'} | u_v \rangle \quad (1.47)$$

$u_{v(v')}(\vec{r})$ désigne la partie périodique de la fonction de Bloch centrée en l'extremum de la bande de conduction ou de valence ($\vec{k} = \vec{0}$). Les indices v (v') et n (n') correspondent respectivement à la bande et à la sous-bande de l'état initial (final) de la transition. Lorsque $v \neq v'$, le deuxième terme s'annule et le premier terme correspond aux transitions interbandes (par exemple entre la bande de valence et la bande de conduction). Par contre, lorsque $v = v'$, seul le second terme persiste. Il décrit les transitions au sein d'une même bande dites transitions intrabandes ou inter sous-bandes, entre les états décrits par les fonctions enveloppes f_n . On peut déjà apercevoir une différence majeure entre les deux types de transitions. L'élément de matrice pour les transitions inter-bandes est proportionnel à l'extension spatiale des fonctions de Bloch, qui sont de l'ordre de la dimension de la maille cristalline. Par contre, l'élément de matrice des transitions intrabandes dépend de l'extension spatiale des fonctions enveloppes qui est de l'ordre de la dimension du confinement.



Transition	$p_{vc}^2 (\hat{\epsilon} // c)$	$p_{vc}^2 (\hat{\epsilon} \perp c)$
$Ev_A(HH) \rightarrow E_c$	0	$m_0 E_{PX}/4$
$Ev_B(LH) \rightarrow E_c$	$b^2(m_0 E_{PZ}/4)$	$a^2(m_0 E_{PX}/4)$
$Ev_C(CH) \rightarrow E_c$	$a^2(m_0 E_{PZ}/4)$	$b^2(m_0 E_{PX}/4)$
Somme	$m_0 E_{PZ}/2$	$m_0 E_{PX}/2$

Fig. 1.12 Fonctions d'onde normalisées des électrons et des trous lourds dans le cas d'un puits carré (trait continu) et en présence d'un champ électrique (pointillés) Tableau 5. Eléments de matrice de Kane dans GaN en fonction de la polarisation pour les différentes transitions entre les trois bandes de valence et la bande de conduction [21].

Si on considère une transition entre la bande de valence et la bande de conduction, le second membre est nul.

Dans ce cas, on peut écrire la force d'oscillateur par unité de surface (proportionnelle à la probabilité de transition) comme suit, pour la transition bande à bande :

$$\frac{F}{S} \propto \frac{2}{m_0(E_c - E_v)} \left| \langle u_c | \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{p} | u_v \rangle \right|^2 \left| \langle f_e | f_h \rangle \right|^2 \quad (1.48)$$

u_c et u_v sont les vecteurs propres de la matrice de Kane relatifs à la bande de conduction et aux différentes bandes de valence A, B et C qui sont mentionnées dans l'équation 1.5. E désigne l'énergie de la transition excitonique. On appelle élément de matrice de la transition optique entre chacune des trois bandes de valence et la bande de conduction, la quantité $p_{cvi}^2 = \left| \langle u_c | \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{p} | u_{vi} \rangle \right|^2$, $i=A, B$ ou C . Les valeurs propres et les vecteurs propres relatifs aux différentes bandes de valence ont été calculés dans le cas d'un matériau à symétrie wurtzite en $k=0$ par Chuang et al. [21] et sont définis par :

Valeurs propres en $k=0$	Base des vecteurs propres
$E_c = E_g + \Delta_1 + \Delta_2 + Pc\mathcal{E}$ Bande de conduction	$ iS \uparrow\rangle \quad iS \downarrow\rangle$
$E_1^0 = \Delta_1 + \Delta_2 + \theta_\varepsilon + \lambda_\varepsilon$ Bande de valence (A)	$\frac{-1}{\sqrt{2}} (X+iY), \uparrow\rangle \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (X-iY), \downarrow\rangle$
$E_0^2 = \frac{\Delta_1 + \Delta_2 + \theta_\varepsilon}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta_1 - \Delta_2 + \theta_\varepsilon}{2}\right)^2 + 2\Delta_3^2}$ Bande de valence (B)	$\frac{-a}{\sqrt{2}} (X+iY), \uparrow\rangle + \frac{b}{\sqrt{2}} (X+iY), \downarrow\rangle$ $\frac{-a}{\sqrt{2}} (X+iY), \downarrow\rangle + \frac{b}{\sqrt{2}} (X+iY), \uparrow\rangle$
$E_0^3 = \frac{\Delta_1 + \Delta_2 + \theta_\varepsilon}{2} - \sqrt{\left(\frac{\Delta_1 - \Delta_2 + \theta_\varepsilon}{2}\right)^2 + 2\Delta_3^2}$ Bande de valence (C)	$\frac{-b}{\sqrt{2}} (X+iY), \uparrow\rangle - \frac{a}{\sqrt{2}} (X+iY), \downarrow\rangle$ $\frac{-b}{\sqrt{2}} (X+iY), \downarrow\rangle - \frac{a}{\sqrt{2}} (X+iY), \uparrow\rangle$

Tableau 6. Vecteurs et valeurs propres de l'Hamiltonien décrivant un semiconducteur en $k=0$ et en présence d'une contrainte (cas général).

$$a^2 = \frac{E_{VB} - \lambda_\varepsilon}{E_{VB} - E_{VC}} \quad \text{et} \quad b^2 = \frac{E_{VC} - \lambda_\varepsilon}{E_{VC} - E_{VB}}; \quad a^2 + b^2 = 1 \quad (1.49)$$

En utilisant les notations suivantes:

$$\langle iS | \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} | Z \rangle = m_0 P_1 \quad \text{et} \quad \langle iS | \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} | X \rangle = \langle iS | \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} | Y \rangle = m_0 P_2 \quad (1.50)$$

Et en posant $2m_0P_1^2=E_{pz}$ et $2m_0P_2^2=E_{pxy}$, on obtient les éléments de matrice $p_{cv}^2 = \left| \langle u_c | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p} | u_{vi} \rangle \right|^2$ suivant la polarisation. L'élément de matrice de la transition optique p_{cvi} , est donné pour deux configurations possibles du champ électrique (tableau 5). Les valeurs des grandeurs E_{pz} et E_{pxy} peuvent être trouvées dans la littérature [46-48]. La force d'oscillateur dépend également du recouvrement spatial des fonctions d'onde de l'électron et du trou.

La figure 1.13 illustre l'effet du champ électrique sur le recouvrement des fonctions d'onde. En l'absence de champ électrique, le recouvrement des fonctions d'onde demeure élevé. Notons que pour un puits carré et des barrières de potentiel infinies, le recouvrement des fonctions d'onde est égal à 1. En revanche sous l'effet de la contrainte, lorsque la largeur du puits quantique augmente, le champ électrique sépare les électrons et les trous et le recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou tend vers zéro. Ainsi, plus le puits est large, plus le temps de déclin radiatif est grand et donc plus la probabilité d'émettre un photon est faible. Pour la conception de dispositifs émetteurs de lumière comme les diodes électroluminescentes (DEL) qui fonctionnent à base de puits quantiques, un champ électrique interne peut donc être intéressant si le but est d'induire des transitions à plus basse énergie que le gap, mais le prix à payer sera une perte d'intensité de luminescence due à la séparation des fonctions d'onde d'électron et de trou. C'est ce qui justifie, en partie, l'effort de recherche de plus en plus important sur les nitrures non polaires. D'autre part, comme le champ électrique influence la localisation des porteurs et le temps de déclin de la luminescence, il est judicieux de trouver des moyens de s'en affranchir si l'on veut extraire les paramètres intrinsèques tels que le temps de vie radiatif du puits quantique. La première possibilité est de réaliser une croissance des nitrures en phase cubique selon l'axe [100]. En effet, la symétrie cubique du cristal induit l'annulation de la polarisation spontanée d'une part et la croissance suivant la direction [100] entraîne une annulation de la polarisation piézo-électrique d'autre part. Malheureusement, cette phase cubique est métastable et génère un grand nombre de dislocations. De plus, il n'existe aucun substrat adapté en paramètre de maille, ce qui dégrade la qualité du matériau. Par conséquent, bien que la force d'oscillateur ait pu être améliorée par la réduction du champ électrique, le rendement radiatif se trouve complètement inhibé par des processus non radiatifs. Les structures non polaires permettent de réduire considérablement l'intensité du champ électrique au dépend de la qualité du matériau.

Contrairement à la méthode précédente, une autre solution consiste à conserver la symétrie hexagonale afin de préserver la qualité du matériau. En revanche, on fait croître les nitrures

suivant une autre direction. En effet, si la croissance est réalisée dans une direction perpendiculaire à la polarisation (qui est suivant l'axe c), alors le champ électrique est nul. Il existe plusieurs directions cristallographiques perpendiculaires à l'axe $[0001]$ mais du fait de la symétrie hexagonale, seuls deux plans « non polaires » parallèles à l'axe c ne sont pas équivalents : ce sont les plans a et m . En réalité, il est impossible d'obtenir un champ électrique nul car la surface n'est jamais parfaite. Du fait de la rugosité, cette dernière n'est pas parfaitement parallèle à l'axe c . Il existe donc un faible champ électrique mais dont l'effet sera plus faible comparativement au cas des structures polaires. Les premiers puits quantiques non polaires de GaN/AlGaIn réalisés ont été décrits par Waltereit et al. en 2000 [49]. Il s'agissait de nitrures plan m . Les puits quantiques GaN/AlGaIn plan a , ont, quant à eux, été réalisés pour la première fois en 2002 [50]. Carven et al. ont comparé optiquement des puits quantiques plan a et plan c d'épaisseur allant de 2 à 7 nm. Les résultats obtenus dans le plan c sont caractérisés par un champ électrique induisant un effet Stark qui décale les transitions optiques vers les basses énergies lorsque la largeur du puits augmente. En revanche, en ce qui concerne le plan a , l'énergie de transition tend vers le gap du GaN massif à mesure que la largeur du puits augmente, à l'instar d'un puits carré. Pour les puits larges, il a été montré que l'intensité de luminescence est largement améliorée à cause d'un meilleur recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou. En revanche, une réduction de l'intensité a été observée pour des puits plus fins.

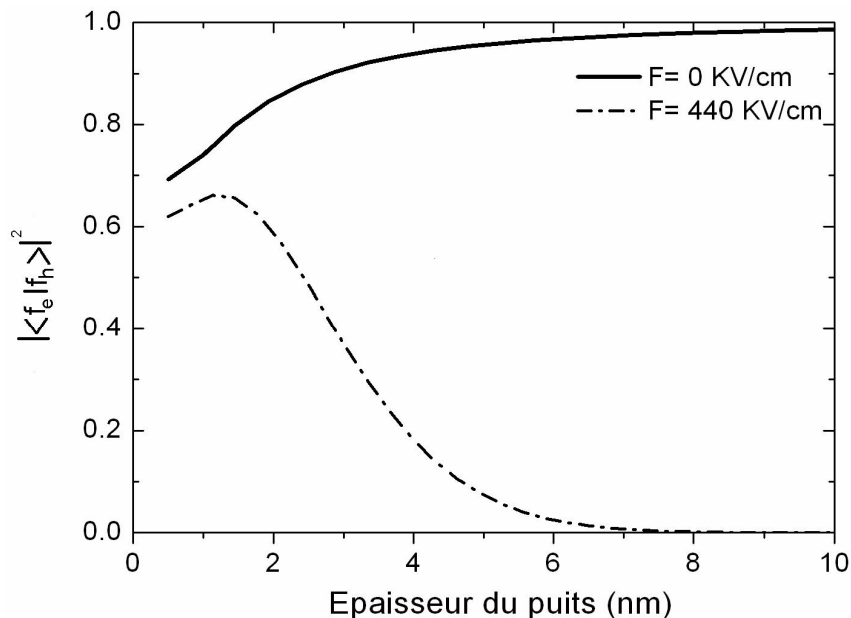


Fig. 1.13 Effet du champ électrique sur le recouvrement des fonctions d'onde dans un puits quantique de $Al_{0.08}Ga_{0.92}N/GaN/Al_{0.08}Ga_{0.92}N$.

4.5.3.2 Cas des transitions excitoniques

Dans ce paragraphe, on cherche à déterminer l'énergie de liaison de l'exciton dans un puits quantique soumis à un champ électrique. Pour simplifier le problème, on suppose que les masses effectives des porteurs dans la barrière et dans le puits sont identiques. On note E_g l'énergie de la bande interdite, et V_e et V_h les profils de potentiel des bandes de conduction et de valence (confère paragraphe précédent). L'Hamiltonien de l'exciton s'écrit alors :

$$H_{exc} = E_g + \frac{p_e^2}{2m_e^*} + \frac{p_h^2}{2m_h^*} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{r}_e - \vec{r}_h\|} + V_e + V_h \quad (1.51)$$

En l'absence d'interaction coulombienne, les vecteurs propres ψ_0 de l'Hamiltonien H_{exc} s'écrivent :

$$\psi_0(r_e, r_h) = \frac{1}{S} \exp[i(\vec{k}_{//e} \cdot \vec{\rho}_e + \vec{k}_{//h} \cdot \vec{\rho}_h)] \chi_{n,e}(z_e) \chi_{m,h}(z_h) \quad (1.52)$$

Où $\chi_{n,e}(z_e)$ et $\chi_{m,h}(z_h)$ sont les fonctions d'onde associées aux bandes de conduction et de valence du puits quantique (confère paragraphe précédent). $k_{//e}$ et $k_{//h}$ sont les vecteurs d'onde correspondant au mouvement des particules dans le plan du puits quantique. Deux vecteurs, $\vec{\rho}_e = (x_e, y_e)$ et $\vec{\rho}_h = (x_h, y_h)$ permettent de décrire ce mouvement. Les énergies propres correspondant à ψ_0 sont:

$$E(\vec{k}_{//e}, \vec{k}_{//h}, n, m) = E_g + E_e + E_h + \frac{\hbar^2 k_{//e}^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2 k_{//h}^2}{2m_h} \quad (1.53)$$

Pour simplifier l'Hamiltonien H_{exc} , on introduit les changements de variable :

$$(m_e + m_h) \vec{R}_{//} = m_e \vec{\rho}_e + m_h \vec{\rho}_h \text{ et } \vec{\rho} = \vec{\rho}_e - \vec{\rho}_h \quad (1.54)$$

Ce qui abouti à :

$$H_{exc} = \frac{p_{//}^2}{2(m_e + m_h)} + \frac{p_{//}^2}{2\mu_{//}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 \sqrt{\rho^2 + (z_e - z_h)^2}} + \frac{p_{z_e}^2}{2m_e} + \frac{p_{z_h}^2}{2m_h} + V_e(z_e) + V_h(z_h) + E_g \quad (1.55)$$

Cette équation met en évidence plusieurs termes :

H_e et H_h correspondent respectivement au confinement de l'électron et du trou, par un potentiel à une dimension, selon l'axe de croissance :

$$\begin{aligned} H_e &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} + V_e(z_e) \\ H_h &= -\frac{\hbar^2}{2m_h} \frac{\partial^2}{\partial z_h^2} + V_h(z_h) \end{aligned} \quad (1.56)$$

où m_e (respectivement m_h) et z_e (respectivement z_h) sont la masse effective et la position de l'électron (du trou) selon l'axe de croissance z de la structure quantique.

Pour ce qui concerne le mouvement dans le plan du puits quantique :

H_{cin} , correspond à l'énergie cinétique du mouvement relatif entre l'électron et le trou dans le plan du puits quantique:

$$H_{cin} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{//}} \Delta = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{//}} \left(\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) \quad (1.57)$$

où $\mu_{//}$ est la masse réduite de l'exciton dans le plan du puits ($1/\mu_{//} = 1/m_{e//} + 1/m_{h//}$). ρ et θ sont les coordonnées relatives radiales et angulaires entre l'électron et le trou.

H_M correspond à l'énergie du mouvement du centre de masse de coordonnées $\vec{R}_{//} = (x, y)$ dans le plan du puits quantique.

$$H_M = \frac{-\hbar^2}{2(m_{e//} + m_{h//})} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \quad (1.58)$$

H_{Cb} correspond à l'énergie électrostatique due à l'interaction coulombienne entre les deux particules de charges opposées que sont l'électron et le trou:

$$H_{Cb} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\sqrt{\rho^2 + (z_e - z_h)^2}} \quad (1.59)$$

L'énergie de liaison de l'exciton est obtenue par la méthode des variations en minimisant la quantité :

$$E_b = \frac{\langle \Phi | H_{cin} + H_{Cb} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (1.60)$$

La fonction d'onde de l'exciton est une fonction variationnelle dont les paramètres variationnels b et λ seront déterminés en minimisant l'énergie de l'exciton.

On choisit une fonction d'essai Φ à deux paramètres variationnels b et λ , s'écrivant :

$$\phi_{b,\lambda}(\rho, z_e, z_h) = N_{norm} \cdot f_e(z_e) \cdot f_h(z_h) \cdot \exp\left(-\frac{\sqrt{\rho^2 + b^2(z_e - z_h)^2}}{\lambda}\right) \quad (1.61)$$

L'énergie de l'exciton est atteinte lorsque l'énergie $E_{exc}(b, \lambda)$ de l'exciton est minimale par rapport aux paramètres b et λ . b est un paramètre sans dimension, compris entre 0 et 1, qui caractérise la dimensionnalité de l'exciton et λ est le rayon de Bohr de l'exciton. En fait la fonction d'essai la plus adaptée est celle qui conduira à l'énergie de liaison la plus grande.

Les intégrales qui interviennent dans le calcul de $E_b(b, \lambda)$ sont a priori des intégrales en six dimensions portant sur les trois coordonnées de l'électron et du trou. En fait, le système est

invariant par rotation autour de l'axe de croissance et invariant par translation du centre de masse dans le plan du puits. Nous avons déterminé l'évolution de l'énergie de liaison de l'exciton en fonction de la largeur du puits quantique dans le cas $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour différentes compositions d'aluminium x et pour différentes fonctions d'essai (modèle 2D : fonction à un seul paramètre variationnel λ ($b=0$), modèle 3D: fonction à un seul paramètre variationnel λ ($b=1$), modèle bD : fonction à deux paramètres variationnels). Les résultats de ces calculs sont représentés sur la figure 1.14 et comparés avec ceux de Bigenwald et al. [51]. On remarque que quelle que soit la concentration de l'alliage, dans un puits sans champ électrique, l'énergie de liaison reste supérieure ou égale à l'énergie de liaison dans le GaN massif qui est de 25 meV. Lorsque la largeur du puits devient très grande, on retrouve l'énergie de liaison de GaN [27]. En revanche en présence d'un champ électrique, cette valeur peut passer en dessous des 25 meV, surtout pour des puits larges. Puisque l'électron et le trou sont séparés spatialement, il faut fournir moins d'énergie pour séparer l'électron et le trou. Dans le massif, Aoudé et al. ont mesuré à partir des spectres de réflectivité et de photoluminescence, les énergies de liaison des excitons A, B et C dans le GaN massif. Elles sont à peu près identiques. L'énergie de liaison de l'exciton A est de 24.2 meV, celle de B, 25.9 meV qui est égale à celle de l'exciton C.

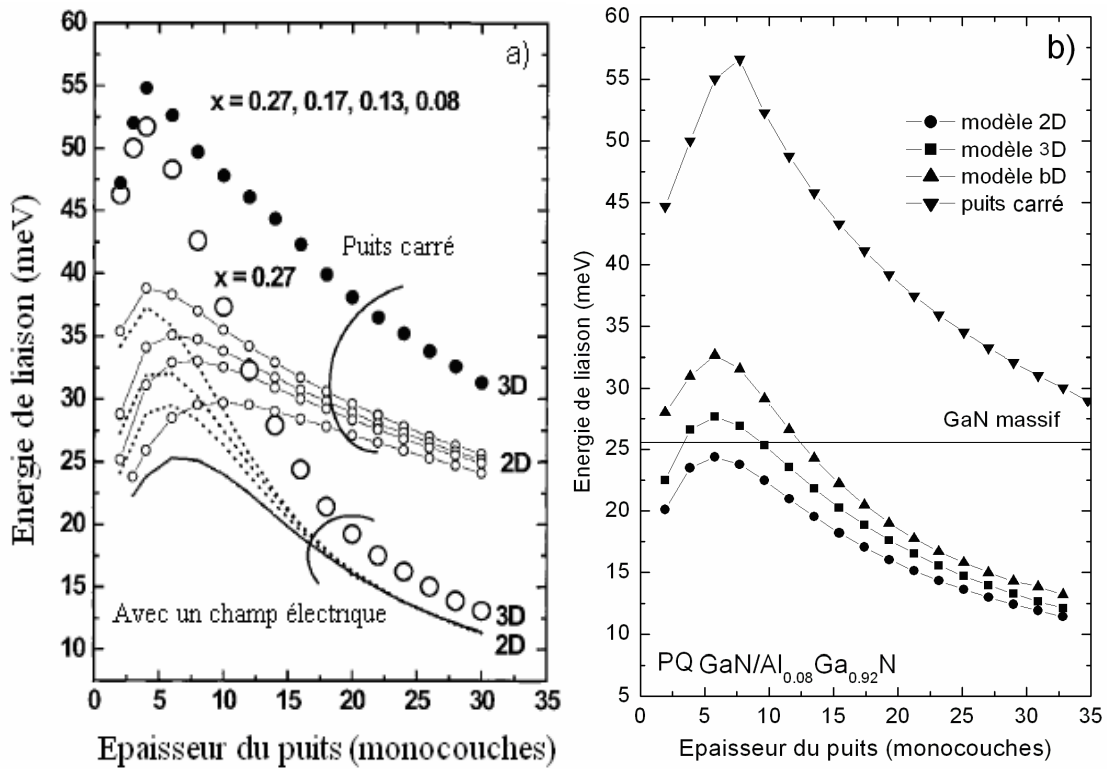


Fig. 1.14 : (a) Énergie de liaison de l'exciton en fonction de la largeur du puits quantique [51]. (b) Ce travail.

Notons également que l'énergie de liaison de l'exciton calculée suivant le modèle bD (fonction d'essai à deux paramètres) est plus importante que celle obtenue avec le modèles 3D (fonction d'essai à un seul paramètre , $b=1$), elle-même supérieure à l'énergie de liaison calculée dans le modèle 2D. Cela vient du fait que la fonction d'onde à deux paramètres variationnels décrit mieux l'exciton surtout dans le cas du puits d'épaisseur inférieure à 15ML soit 3.9 nm). Ce qui permet d'obtenir une meilleure approximation de l'énergie de liaison de l'exciton. Le prix à payer est un temps de calcul relativement important car dans le modèle bD, la minimisation se fait suivant deux variables. Le modèle 3D est aussi plus gourmand que le modèle 2D en temps de calcul à cause de termes additionnels.

Conclusion

A l'issue de ce chapitre, nous disposons des outils nécessaires au calcul de la structure de bande d'un matériau semi-conducteur contraint à structure wurtzite. Nous avons abordé, les effets des déformations dues à l'épitaxie cohérente, sur l'énergie des bandes de conduction et de valence. Nous disposons également de la relation entre le champ piézo-électrique et le désaccord de maille puits/barrière. Finalement, nous avons calculé l'énergie d'une transition entre niveaux confinés d'électrons et de trous dans un puits quantique piézoélectrique. Nous avons montré que la forme du potentiel induisait une réduction drastique du recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous responsable de l'inconvénient majeur que l'on rencontre dans les matériaux wurtzite élaborés suivant l'axe c , à savoir une importante diminution de l'intensité de la luminescence. Nous avons aussi détaillé le calcul variationnel des énergies de liaison des excitons dans un puits quantique nécessaire à la détermination des énergies des différentes transitions d'un puits quantique.

Le chapitre qui va suivre exposera les différentes techniques expérimentales qui permettent d'accéder aux paramètres que nous avons évoqués précédemment.

Références

- [1] Warren C. Johnson, James B. Parsons, and M. C. Crew, *J. Phys. Chem.* **36**, 2651 (1932).
- [2] J. I. Pankove, E. A. Miller, D. Richman and J. E. Berkeyheiser, *Journal of Luminescence*, **4**, 63 (1971).
- [3] J. I. Pankove, E. A. Miller and J. E. Berkeyheiser, *Journal of Luminescence*, **5**, 84, (1972)
- [4] R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, and M. Ilegems, *Phys. Rev. B* **4**, 1211–1218 (1971).
- [5] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys* **28**, L2112 (1989).
- [6] S. Strite and H. Morkoç, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1234 (1992).
- [7] H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, *J. Appl. Phys.* **76**, 1363 (1994)
- [8] M. Städele, J. A. Majewski, and P. Vogl, *Phys. Rev. B* **56**, 6911–6920 (1996)
- [9] M. O. Manasreh, *Phys. Rev. B* **53**, 16425 (1996).
- [10] B. Monemar, *Phys. Rev. B* **10**, 676 (1974).
- [11] C. F. Li, Y. S. Huang, L. Malikova, and F. H. Pollak, *Phys. Rev. B* **55**, 925 (1997).

- [12] D. G. Chtchekine, Z. C. Feng, S. J. Chua, and G. D. Gilliland, Phys. Rev. B **63**, 125211 (2001).
- [13] T. Wethkamp, K. Wilmers, C. Cobet, N. Esser, W. Richter, O. Ambacher, M. Stutzmann, and M. Cardona, Phys. Rev. B **59**, 1845 (1999).
- [14] M. Leroux, F. Semond, F. Natali, D. Byrne, F. Cadoret, B. Damilano, A. Dussaigne, N. Grandjean, A. Le Louarn, S. Vézian, J. Massies, Superlattices and Microstructures **36**, 659–674 (2004).
- [15] C. Roder, S. Einfeldt, S. Figge, and D. Hommel, Phys. Rev. B **72**, 085218 (2005).
- [16] L. Liu et J. H. Edgar, *Substrates for gallium nitride epitaxy*, Materials Science & Engineering R: Reports R37, 61-127 (2002).
- [17] O. Ambacher, *Growth and applications of group III-nitrides*, Journal of Physics D, Applied Physics **31**, 2653-710 (1998).
- [18] Z.R. Zytikiewicz, Thin Solid Films **412**, 64–75 (2002).
- [19] F.Semond, Y. Cordier, N. Grandjean, F. Natali, B. Damilano, S. Vézian and J. MASSIES, Phys. Stat. Sol. (a) **188**, 501 (2001).
- [20] B. Gil, O. Briot, and R.-L. Aulombard, Phys. Rev. B **52**, R17028 (1995).
- [21] S. L. Chuang and C. S. Chang, Phys. Rev. B **54**, 2491 (1996).
- [22] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, et L. R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. **89**, 5815 (2001).
- [23] I. Vurgaftman, and J. R. Meyer, J. Appl. Phys. **94**, 3675 (2003).
- [24] M. Suzuki, T. Uenoyama, and A. Yanase, Phys. Rev. B **52**, 8132 (1995).
- [25] J.-M. Wagner and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **66**, 115202 (2002).
- [26] D. J. Dugdale, S. Brand, and R. A. Abram Phys. Rev. B **61**, 12933–12938 (2000).
- [27] O. Aoudé, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2006).
- [28] H. Mathieu, « Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques », Masson
- [29] F. Bernardini, V. Fiorentini, et D. Vanderbilt, *Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides*, Phys. Rev. B **56**, R10024-7 (1997).
- [30] F. Bernardini and V. Fiorentini, Phys. Rev. B **57**, R9427 (1998).
- [31] V. Fiorentini, F. Bernardini, F. Della Sara, A. Di Carlo, P. Lugli Phys. Rev. B **60**, 8849 - 8858 (1999).
- [32] M. Leroux, N. Grandjean, M. Laügt, J. Massies, B. Gil, P. Lefebvre, and P. Bigenwald, Phys. Rev. B **58**, R13 371 (1998).
- [33] A. S. Barker, Jr. and M. Illegems, Phys. Rev. B **7**, 743 (1973).
- [34] A. Kasic, M. Schubert, S. Einfeldt, D. Hommel, and T. E. Tiwald, Phys. Rev. B **62**, 7365 (2000).

- [35] S. Elhamri, R. S. Newrock, D. B. Mast, M. Ahoujja, W. C. Mitchel, J. M. Redwing, M. A. Tischler, and J. S. Flynn, *Phys. Rev. B* **57**, 1374 (1998).
- [36] B. B. Kosicki, R. J. Powell, and J. C. Burgiel, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1421 (1970).
- [37] B. Bouhafs, F. Litimein, Z. Dridi, and P. Ruterana, *Phys. Status Solidi B* **236**, 61 (2003).
- [38] F. Bechstedt, U. Grossner, and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **62**, 8003 (2000).
- [39] O. Ambacher et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 3399 (2002).
- [40] M. B. Nardelli, K. Rapcewicz, and J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **55**, R7323 (1997).
- [41] 103Y. Takagi, M. Ahart, T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, and S. Nakamura, *Physica B* **547**, 219–220 (1996).
- [42] 104 R. B. Schwarz, K. Khachaturyan, and E. R. Weber, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1122 (1997).
- [43] Jacek Galczak, Robert P. Sarzala, Włodzimierz Nakwaskia, *Physica E* **25**, 504–514 (2005).
- [44] P. F. Yuh and K. L Wang, *Phys. Rev. B* **38**, 8377 (1988).
- [45] P. F. Yuh and K. L Wang, *Phys. Rev. B* **38**, 13307 (1988).
- [46] A. V. Rodina and B. K. Meyer, *Phys. Rev. B* **64**, 245209 (2001).
- [47] Junqiao Wu et al *J.Appl. Phys.* **106**, 011101 (2009).
- [48] Deyi Fu, Rong Zhang, Baigeng Wang, Zeng Zhang, Bin Liu, Zili Xie, Xiangqian Xiu, Hai Lu, Youdou Zheng, and Gerard Edwards, *J.Appl. Phys.* **106**, 023714 (2009).
- [49] Sandip Ghosh, P. Waltereit, O. Brandt, H. T. Grahn, and K. H. Ploog, *Phys. Rev. B* **65**, 075202 (2002).
- [50] M. D. Craven, P. Waltereit, J. S. Speck, and S. P. DenBaars. *Appl. Phys. Lett.* **84**, p.496 (2004).
- [51] P. Bigenwald, P. Lefebvre, T. Bretagnon, and B. Gil, *phys. stat. sol. (b)* **216**, 371 (1999).

Chapitre 2 :

Spectroscopie optique sur des puits quantiques : expériences et simulations

Ce chapitre répertorie les différentes techniques utilisables et utilisées par la suite pour caractériser les propriétés optiques et électroniques des puits quantiques. Comme indiqué dans la figure 2.1, après excitation, il est possible de détecter soit les photons réfléchis (réflectivité), soit ceux transmis (transmission), soit ceux émis lors d'une désexcitation radiative (photoluminescence en régime continu ou résolue temporellement (TRPL : time resolved photoluminescence)). Lors d'une désexcitation non radiative, la technique de l'absorption optique détectée thermiquement (AODT), permet de détecter à basse température des phonons émis. L'élévation de température suite à l'émission de phonons est détectée par un thermomètre de carbone ou de germanium. L'AODT permet de détecter les faibles absorptions, notamment dans les structures à puits quantiques. Cependant, la nature de l'échantillon ne permet pas toujours d'avoir recours à ces expériences. Par exemple, quand le substrat est opaque, l'AODT n'est pas la technique la mieux adaptée à l'étude des propriétés électroniques des puits quantiques et les expériences de transmission ne sont pas possibles.

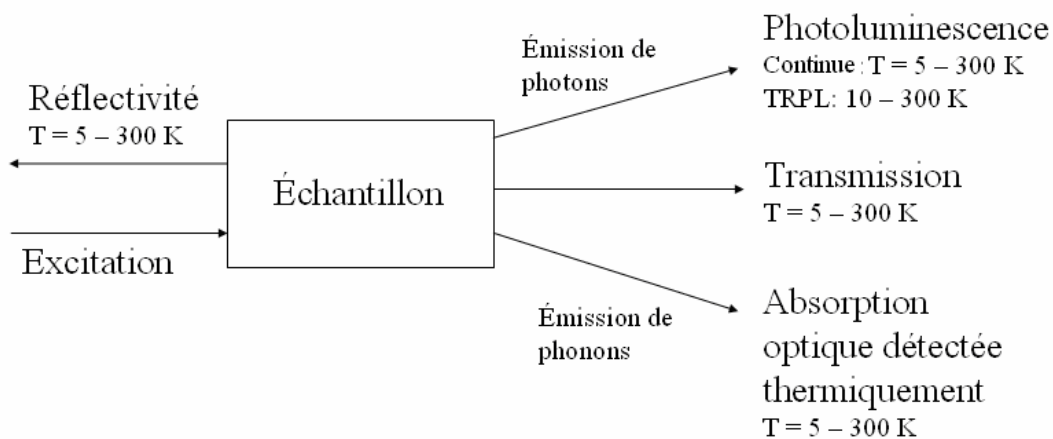


Fig. 2.1 : Aperçu des techniques de spectroscopie optique utilisées dans l'équipe.

1. Réflectivité résolue en angle

La réflectivité est une technique qui consiste à mesurer l'intensité réfléchie par un échantillon en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident. La réflectivité est sensible à l'indice de

réfraction des matériaux qui constituent la structure multicouche. Puisque l'indice varie fortement au voisinage des transitions excitoniques, cette technique est parfaitement adaptée à la caractérisation des transitions excitoniques. La réflectivité est une méthode de caractérisation rapide à mettre en oeuvre, qui permet, par exemple dans une hétérostructure, de déterminer la composition des barrières, du substrat, ou l'énergie des niveaux fondamentaux ou excités dans un puits quantique. Le point faible de la réflectivité réside dans les interférences liées à la géométrie de l'échantillon qui génèrent des oscillations dans le spectre. Les signaux de réflectivité relatifs aux transitions excitoniques sont donc noyés dans ces oscillations qui peuvent rendre très délicat aussi bien l'extraction des transitions excitoniques que l'extraction des forces d'oscillateur.

L'utilisation de la réflectivité en fonction de l'angle d'incidence permet de faire la distinction entre les oscillations interférentielles et les signaux caractéristiques des transitions excitoniques. Comme le chemin optique dépend de l'angle d'incidence, les extrema des oscillations sur le spectre de réflectivité varient d'un angle à l'autre alors que les positions des signaux excitoniques demeurent inchangées. La transition excitonique sera particulièrement visible lorsque son énergie coïncidera avec un minimum local des oscillations interférentielles.

1.1 Dispositif expérimental

Une lumière polychromatique (0.3 - 2.5 μm) issue d'une lampe halogène, traverse un polariseur et une lentille afin d'obtenir un faisceau polarisé collimaté. Elle est ensuite réfléchi par l'échantillon grâce à un miroir de renvoi placé à 45° par rapport au faisceau incident. La détection étant fixe, le balayage en angle est assuré par un banc rotatif sur lequel est installé le système source. L'axe de rotation de ce dernier coïncide avec celui du cryostat. Ainsi, pour que l'échantillon soit éclairé sous un angle d'incidence α , le cryostat doit être tourné d'un angle α et le rail mobile de 2α . Le faisceau réfléchi est ensuite focalisé sur la fente d'entrée d'un spectromètre Jobin-Yvon HR-640 (réseau de 2400 traits/mm blazé à 300 nm) grâce à une lentille de focale 25 cm, disposée de façon à obtenir un grandissement de 1 (montage 4f). Enfin, le signal est détecté par une caméra CCD constituée d'une matrice de 1024x128 pixels; elle permet d'enregistrer des spectres sur un intervalle de 150 Å.

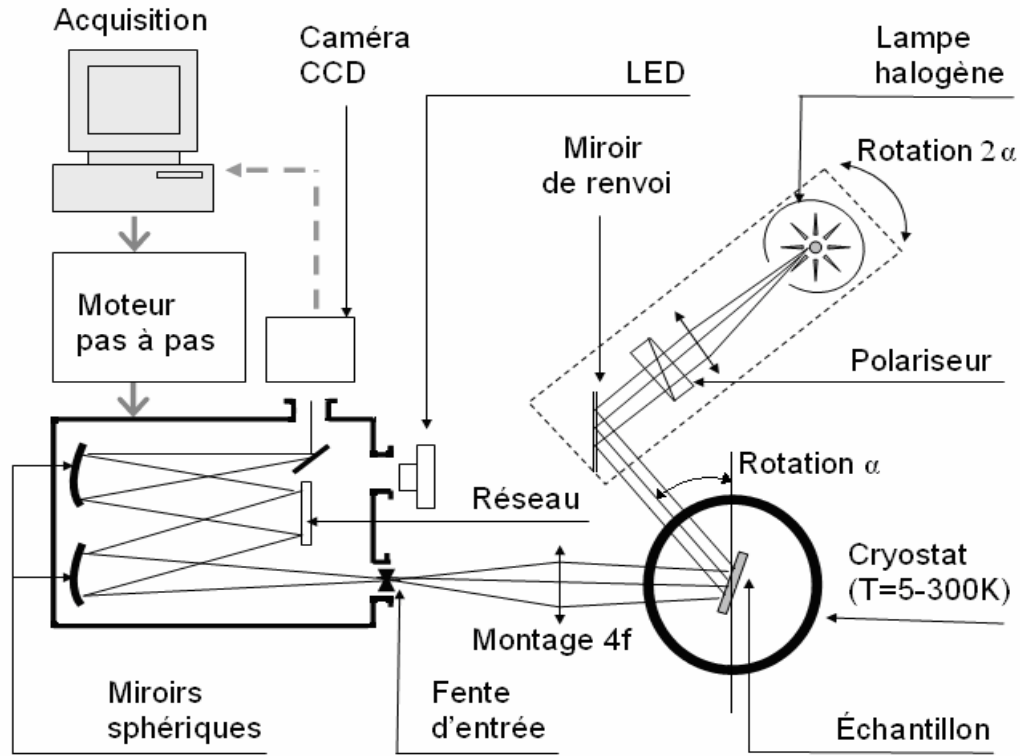


Fig. 2.2 : Schéma synopsis de la spectrométrie de réflectivité résolue en angle

La réflectivité est étudiée selon deux configurations. La configuration transverse magnétique (TM) dans laquelle le champ électrique est parallèle au plan d'incidence et la configuration transverse électrique (TE) où le champ électrique est perpendiculaire à ce dernier. Le plan d'incidence est le plan contenant les vecteurs \vec{k} (vecteur d'onde) et \vec{z} (vecteur normal à la surface de l'échantillon). Les spectres de réflectivité sont essentiellement enregistrés à 5 K dans la mesure où les signaux excitoniques deviennent plus difficilement décelables à température ambiante du fait de l'agitation thermique qui élargit spectralement les transitions excitoniques.

1.2 Simulation des spectres de réflectivité

1.2.1 Réflexion et transmission sur une surface idéale

Lorsqu'une onde plane polarisée arrive sur une interface plane séparant deux milieux, une partie est transmise et une autre réfléchi. Les milieux de propagation (d'indice N_0 et N_1) sont considérés comme linéaire, homogènes et isotropes. De plus, le milieu est considéré comme neutre et non magnétique ($\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$, soit $\mu_r=1$). On définit alors le coefficient de réflexion r et le coefficient de transmission t en amplitude du champ électrique par : $r = E_r/E_i$, $t = E_t/E_i$,

où E_r , E_t et E_i désignent respectivement l'amplitude des champs électriques réfléchi, transmis et incident. Les coefficients de Fresnel dépendent de la direction du champ électrique. Deux cas sont à envisager : la polarisation TE et la polarisation TM dans la mesure où tout état de polarisation est combinaison linéaire de ces deux états de polarisation rectiligne. La théorie électromagnétique fournit des équations de passage relatives aux composantes du champ électrique et du champ magnétique d'une onde lumineuse qui passe d'un milieu diélectrique dans un autre. Les composantes tangentielles (parallèles à la surface de séparation) des deux champs, \vec{E} et \vec{H} doivent être continues. La continuité du champ électrique et du vecteur excitation magnétique s'écrit donc :

$$\begin{aligned}\vec{E}_{it} + \vec{E}_{rt} &= \vec{E}_{tt} \\ \vec{H}_{it} + \vec{H}_{rt} &= \vec{H}_{tt}\end{aligned}\tag{2.1}$$

\vec{z} étant le vecteur unitaire normal à la surface de séparation (confère figure 2.3). On considère une onde plane monochromatique, dont l'expression est de la forme :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(j(\omega t - \vec{k}_i \cdot \vec{r}))\tag{2.2}$$

Le champ électrique et le champ magnétique \vec{B} (et par là même le vecteur excitation magnétique $\vec{H} = \vec{B}/\mu_0$) sont reliés au vecteur d'onde par les équations de Maxwell qui, dans le cas d'une onde plane se simplifient. En particulier, on peut écrire :

$$\vec{\text{rot}} \vec{B} = -\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \Leftrightarrow \vec{B} = \frac{\vec{k} \wedge \vec{E}}{\omega} \Rightarrow \vec{H} = \frac{\vec{k} \wedge \vec{E}}{\mu_0 \omega}\tag{2.3}$$

Cette relation sera utilisée par la suite pour écrire les relations de continuité au niveau d'une interface.

a. Polarisation Transverse Electrique (TE)

Dans cette configuration, le champ électrique incident E_i est orthogonal au plan d'incidence, tandis que le vecteur excitation est contenu dans le plan d'incidence. La figure 2.3 représente la réflexion et la transmission d'une onde plane polarisée TE à l'interface entre deux milieux. Comme on peut le constater, les composantes des champs électriques incident, réfléchi, et transmis s'écrivent :

$$\begin{aligned}E_{ix} &= E_i \exp(j(\omega t - \vec{k}_i \cdot \vec{r})) \\ E_{rx} &= rE_i \exp(j(\omega t - \vec{k}_r \cdot \vec{r})) \\ E_{tx} &= tE_i \exp(j(\omega t - \vec{k}_t \cdot \vec{r}))\end{aligned}\tag{2.4}$$

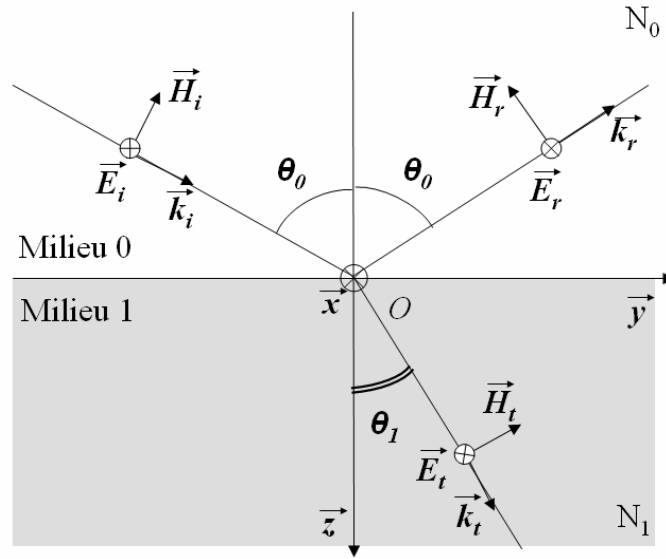


Fig. 2.3 : Réflexion et transmission d'une onde plane polarisée TE à l'interface de deux milieux.

L'expression de la continuité des champs électriques et magnétiques d'après l'équation (2.1), conduit à :

$$E_{ix} + E_{rx} = E_{tx}. \text{ Soit : } t = 1 + r \quad (2.5)$$

Pour le champ électrique. L'utilisation de l'équation (2.3) permet d'obtenir une deuxième relation entre r et t :

$$:(H_{iy} - H_{ry}) \cos \theta_0 - H_{ty} \cos \theta_1 = 0. \quad (2.6)$$

Pour le vecteur excitation magnétique

Les relations de rapport entre les amplitudes des champs magnétiques permettent d'écrire:

$$N_0 \cos \theta_0 + N_0 r \sin \theta_0 = N_1 t \cos \theta_1 \quad (2.7)$$

La résolution de ce système de deux équations à deux inconnues permet de remonter aux coefficients de Fresnel :

$$r = \frac{N_0 \cos \theta_0 - N_1 \cos \theta_1}{N_0 \cos \theta_0 + N_1 \cos \theta_1} \quad \text{et} \quad t = \frac{2N_0 \cos \theta_0}{N_0 \cos \theta_0 + N_1 \cos \theta_1} \quad (2.8)$$

b. Polarisation Transverse Magnétique (TM)

Dans cette configuration, c'est le champ magnétique qui est contenu dans le plan d'incidence et le champ électrique qui est orthogonal au plan d'incidence (confère figure 2.4). Elle représente la réflexion et la transmission d'une onde plane polarisée TM à l'interface de deux milieux.

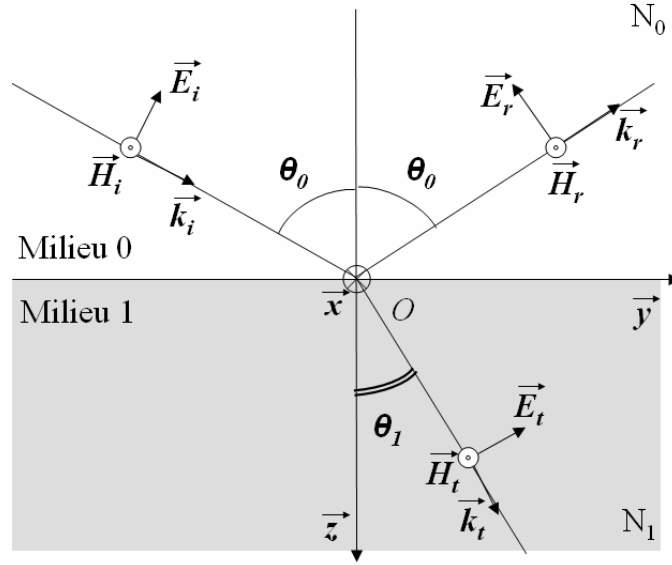


Fig. 2.4 : Réflexion et transmission onde plane polarisée TM à l'interface de deux milieux.

En procédant de la même manière qu'en configuration TE, le calcul aboutit aux relations suivantes :

Pour le champ électrique : $E_{iy} - E_{ry} = E_{ty}$ Soit: $\cos \theta_0 - r \sin \theta_0 = t \cos \theta_0$ (2.9)

Pour le vecteur excitation magnétique: $-H_{ix} - H_{rx} = -H_{tx}$. Soit : $N_0 - N_0 r = N_1 t$ (2.10)

De même, la résolution du système permet d'obtenir les coefficients de Fresnel suivants :

$$r = \frac{N_1 \cos \theta_0 - N_0 \cos \theta_1}{N_1 \cos \theta_0 + N_0 \sin \theta_1} \quad \text{et} \quad t = \frac{2N_0 \cos \theta_0}{N_1 \cos \theta_0 + N_0 \sin \theta_1} \quad (2.11)$$

Dans la configuration TE, d'après les formules de Fresnel (2.8), le coefficient de réflexion ne s'annule pas tant que $N_1 \neq N_0$; il existe donc toujours une onde réfléchie. En revanche, dans la configuration TM, il existe un angle d'incidence, appelé angle de Brewster θ_B pour lequel l'onde est entièrement transmise. Les formules de Fresnel permettent de le calculer : $\theta_B = \arctan(N_1/N_0)$.

1.2.2 Représentation matricielle d'une structure multicouches

Le modèle développé par Azzam et Bashara [1] permet de calculer les coefficients de réflexion et de transmission d'une structure multicouches. Dans cette approche, la linéarité des équations de Maxwell permet de rendre compte des propriétés de chaque couche par le produit d'une matrice couche et d'une matrice interface. Finalement, la matrice de la structure multicouches globale sera la matrice produit des matrices de toutes les couches la constituant.

La réponse optique de la multicouche est directement reliée aux éléments de cette matrice que nous expliciterons par la suite.

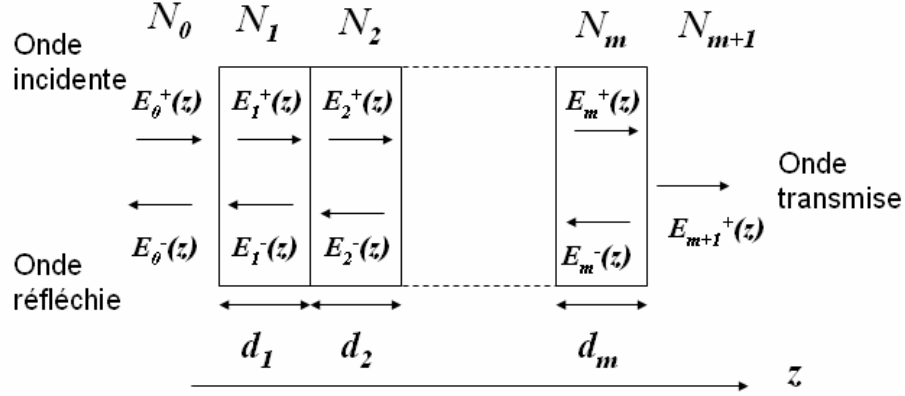


Fig. 2.5 : Champs électriques à travers une structure à m couches.

Comme le montre la figure 2.5, dans une couche, le champ électrique total de l'onde est la superposition des champs électriques de deux ondes planes, l'une se propageant suivant l'axe de croissance z (dont l'amplitude est notée E^+) et l'autre se propageant dans le sens inverse (dont l'amplitude est notée E^-). On peut alors décrire le champ total sous forme d'un vecteur dont les composantes sont les amplitudes E^+ et E^- .

$$E(z) = \begin{bmatrix} E^+(z) \\ E^-(z) \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

a. Matrice interface



Fig. 2.6 : Réflexion et transmission au niveau de l'interface entre deux milieux d'indices différents, (a) le faisceau vient du milieu a, (b) le faisceau lumineux vient du milieu b.

On cherche à déterminer les éléments de la matrice décrivant l'interface entre les deux milieux a et b :

$$\begin{bmatrix} E_a^+ \\ E_a^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_{11} & I_{12} \\ I_{21} & I_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_b^+ \\ E_b^- \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

où les composantes de chaque champ sont représentées sur la figure 2.6.

Dans le cas où l'onde vient du milieu a, les amplitudes complexes des ondes réfléchies et transmises sont :

$$E_b^+ = t_{ab} E_a^+, E_a^- = r_{ab} E_a^+ \text{ et } E_b^- = 0 \quad (2.14)$$

où r_{ab} et t_{ab} sont les coefficients de réflexion et de transmission pour une onde se propageant du milieu a vers le milieu b. En appliquant la formule (2.13) avec $E_b^- = 0$, on trouve :

$$E_a^+ = I_{11} E_b^+ = (1/t_{ab}) E_b^+ \quad (2.15)$$

$$E_a^- = I_{21} E_b^+ = (r_{ab}/t_{ab}) E_b^+ \quad (2.16)$$

$$\text{Soit } I_{11} = 1/t_{ab} \text{ et } I_{21} = r_{ab}/t_{ab} \quad (2.17)$$

Considérons maintenant le cas d'un faisceau lumineux venant du milieu b. D'après la figure (2.6), on peut écrire comme auparavant :

$$E_b^+ = r_{ba} E_b^-, E_a^- = t_{ba} E_b^- \text{ et } E_a^+ = 0 \quad (2.18)$$

Où r_{ba} et t_{ba} sont les coefficients de réflexion et de transmission pour une onde se propageant depuis le milieu b vers le milieu a. En appliquant la formule (2.13) avec $E_a^+ = 0$, on trouve :

$$0 = I_{11} E_b^+ + I_{12} E_b^- \quad (2.19)$$

$$E_a^- = I_{21} E_b^+ + I_{22} E_b^- \quad (2.20)$$

Des relations précédentes, on peut alors en déduire deux éléments restants de la matrice interface:

$$I_{12} = -r_{ba}/t_{ab} \text{ et } I_{22} = (E_a^- - I_{21} E_b^+)/E_b^- = t_{ba} - (r_{ab}r_{ba})/t_{ab}. \quad (2.21)$$

L'expression précédemment établie des coefficients de Fresnel (équations 2.8 et 2.11) permet d'exprimer les coefficients r_{ba} et t_{ba} en fonction des coefficients r_{ab} et t_{ab} (puisque $r_{ab} = -r_{ba}$ et $t_{ba} = 1 - r_{ab}^2/t_{ab}$). Finalement, on obtient la matrice interface :

$$I_{ab} = \frac{1}{t_{ab}} \begin{bmatrix} 1 & r_{ab} \\ r_{ab} & 1 \end{bmatrix} \quad (2.22)$$

b. Matrice couche

Lorsqu'une onde traverse une couche d'épaisseur d, sa phase évolue au fur et à mesure qu'elle progresse dans la matière. La figure 2.7 représente la traversée par une onde plane d'une couche d'épaisseur d et d'indice N_l . Le champ électrique étant de la forme

$E = E_m \exp(j(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}))$ le déphasage introduit par la couche est alors : $\beta = \vec{k} \cdot \vec{r}$ où \vec{r} est le vecteur reliant les faces d'entrée et de sortie de la lumière.

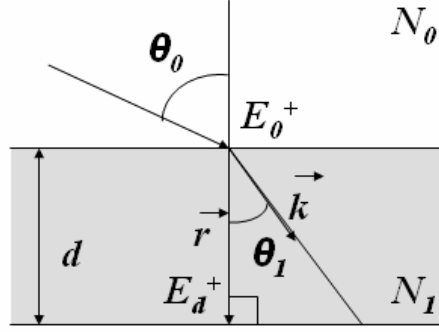


Fig. 2.7 : Déphasage d'une onde à la traversée d'une couche d'indice N_1 et d'épaisseur d

$$\text{D'après la figure 2.7, } \beta = k d \cos \theta_1. \text{ Soit : } \beta = 2 \pi N_1 d \cos \theta_1 / \lambda \quad (2.23)$$

Finalement, la matrice couche s'écrit:

$$L = \begin{bmatrix} e^{j\beta} & 0 \\ 0 & e^{-j\beta} \end{bmatrix} \quad (2.24)$$

c. Réflexion et de transmission d'un système multicouches

Comme évoqué en début de section, la matrice décrivant la structure multicouches est le produit matriciel de toutes les matrices des couches et des interfaces la constituant. Généralement, il ne se produit aucune réflexion au-delà du substrat, car celui-ci est considéré comme semi-infini. Par conséquent $E_s^- = 0$

$$\begin{bmatrix} E_a^+ \\ E_a^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_s^+ \\ 0 \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{cases} E_a^+ = S_{11} E_s^+ \\ E_a^- = S_{21} E_s^+ \end{cases} \quad (2.25)$$

Les indices a et s correspondent au milieu ambiant (première couche) et au substrat semi-infini s (dernière couche). Chaque matrice dépend de l'angle d'incidence local. L'application de la loi de Snell-Descartes ($N_0 \sin \theta_0 = N_1 \sin \theta_1 = \dots = N_{m+1} \sin \theta_{m+1}$) au niveau de chaque interface permet d'exprimer l'angle d'incidence local en fonction de l'angle d'incidence initial et de l'indice de la couche correspondante. Les coefficients de transmission et de réflexion en amplitude s'écrivent:

$$r = E_a^- / E_a^+ = S_{21} / S_{11} \quad (2.26)$$

$$t = E_s^- / E_a^+ = 1 / S_{11}$$

Les coefficients de transmission et de réflexion en intensité sont définis par :

$$R = |r|^2 = \left| \frac{S_{21}}{S_{11}} \right|^2 \text{ et } T = \frac{N_{m+1}}{N_0} |t|^2 = \frac{N_{m+1}}{N_0} \left| \frac{1}{S_{11}} \right| \quad (2.27)$$

1.3 Indice complexe des différentes couches constituant l'échantillon

La connaissance de l'évolution des indices caractérisant les matériaux composant une structure multicouches en fonction de la longueur d'onde est nécessaire pour simuler la réponse optique de l'échantillon avec le modèle décrit précédemment. L'indice complexe N d'un matériau est relié à sa constante diélectrique par :

$$N^2 = (n - jK)^2 = \epsilon_r = \epsilon_1 + j\epsilon_2 \quad (2.28)$$

Ou encore, en inversant la relation :

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}}{2}} \text{ et } K = \sqrt{\frac{-\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}}{2}} \quad (2.29)$$

Où n désigne l'indice de réfraction et K , le coefficient d'extinction, lui-même relié à l'absorption α du matériau par : $\alpha = 4\pi K/\lambda$. λ étant la longueur d'onde dans le vide.

1.3.1 Constante diélectrique d'un semi-conducteur au voisinage de l'énergie de la bande interdite

a. Modèle homogène excitonique

Afin de modéliser l'indice d'un matériau au voisinage de la résonance, l'exciton (de masse m_0) est modélisé par un oscillateur de constante de rappel k , amorti par un frottement visqueux dans le cristal (dont le coefficient de frottement est C) et excité par une force d'origine électrique, $-e\vec{E}$. L'application du principe fondamental de la dynamique à l'exciton aboutit à l'équation du mouvement :

$$m_0 \frac{d^2 \vec{u}}{dt^2} = -k\vec{u} - C \frac{d\vec{u}}{dt} - e\vec{E} = -m_0 \omega_0^2 \vec{u} - m_0 \Gamma \frac{d\vec{u}}{dt} - e\vec{E} \quad (2.30)$$

Puisque le champ électrique est de la forme $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(-j\omega t)$, on cherche une solution de la même forme : $\vec{u} = \vec{u}_0 \exp(-j\omega t)$. Ce qui donne alors :

$$\vec{u} = \frac{-e\vec{E}}{m_0(\omega_0^2 - \omega^2 + j\Gamma\omega)} \quad (2.31)$$

Finalement, la constante diélectrique s'obtient en écrivant l'équation constitutive du milieu: $\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_b \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \epsilon_b \vec{E} - eN\vec{u}$, où \vec{P} désigne la polarisation induite par les excitons, N le nombre d'éléments polarisables par unité de volume, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide et ϵ_b la constante diélectrique hors résonance des autres transitions optiques.

$$\epsilon_r = \epsilon_b + \frac{A}{E_0^2 - E^2 + j\Gamma E} \quad (2.32)$$

$E = \hbar\omega$ est l'énergie de l'onde incidente, E_0 l'énergie de résonance de l'exciton, Γ l'élargissement homogène et A la force d'oscillateur associée à la transition excitonique.

Lorsque l'on a affaire à plusieurs excitons, la constante diélectrique résulte de la somme des contributions de plusieurs oscillateurs harmoniques.

$$\epsilon_r = \epsilon_b + \sum_n \frac{A_n}{E_{0n}^2 - E^2 + j\Gamma_n E} \quad (2.33)$$

b. Le modèle inhomogène excitonique

Les fluctuations d'épaisseur, de composition et de contrainte entraînent un élargissement spectral de la raie excitonique. Ces phénomènes peuvent se traduire par une distribution gaussienne de l'énergie de résonance des excitons. La moyenne de cette distribution est E_0 et son écart-type est Δ . La constante diélectrique devient alors :

$$\epsilon_r = \epsilon_b + \int \frac{1}{\Delta\sqrt{2\pi}} \frac{A}{x^2 - E^2 + j\Gamma E} \exp\left(-\frac{(x - E_0)^2}{2\Delta^2}\right) dx \quad (2.34)$$

L'élargissement inhomogène est ici représenté par le paramètre Δ . Pour caractériser la transition excitonique, on utilise plutôt l'élargissement à mi-hauteur de la gaussienne, qui est égal à $2(2\ln 2)^{1/2}\Delta$. Dans les échantillons qui seront étudiés par la suite, l'élargissement homogène caractérisant l'interaction exciton-phonon est très faible devant l'élargissement inhomogène car les expériences auront lieu principalement à basse température. Ainsi, l'élargissement inhomogène reflétant le désordre structural dans un matériau est directement accessible par le modèle inhomogène et est très voisin de l'élargissement mesuré à basse température.

De même, lorsqu'on a affaire à plusieurs excitons, la constante diélectrique s'écrit :

$$\epsilon_r = \epsilon_b + \sum_n \int \frac{1}{\Delta_n\sqrt{2\pi}} \frac{A_n}{x^2 - E^2 + j\Gamma_n E} \exp\left(-\frac{(x - E_{0n})^2}{2\Delta_n^2}\right) dx \quad (2.35)$$

1.3.2 Absorption bande à bande des couches de GaN

Le coefficient d'absorption se déduit de la probabilité de transition par unité de temps que nous avons exprimée dans le premier chapitre :

$$\alpha(\omega) = \frac{\pi e^2}{m_0^2 \epsilon_0 c n \omega} \sum_{c,v} \int \frac{2dk^3}{(2\pi)^3} \left| \vec{e} \cdot \vec{M}_{cv}(k) \right|^2 \delta(E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega) \quad (2.36)$$

L'élément de matrice $\left| \vec{e} \cdot \vec{M}_{cv}(k) \right|^2$ variant faiblement avec k , peut être considéré comme constant et notée $\left| p_{cv}(0) \right|^2$. Ce qui simplifie l'expression du coefficient d'absorption :

$$\alpha(\omega) = \frac{\pi e^2}{m_0^2 \epsilon_0 c n \omega} \left| p_{cv}(0) \right|^2 \sum_{c,v} \int \frac{2dk^3}{(2\pi)^3} \delta(E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega) \quad (2.37)$$

Il reste donc à effectuer l'intégration. Or, la valeur de l'intégrale, notée J , dépend de la nature de la structure de bande.

a. Cas 3D : matériau massif

Dans ce cas, l'élément de volume dV est donné par l'expression : $dk^3 = dV = d(4\pi k^3/3) = 4\pi k^2 dk$

On suppose que les bandes sont paraboliques, et on effectue le changement de variable :

$$x = E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} - \hbar\omega = E_g - \hbar\omega + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad (2.38)$$

L'expression de J devient alors :

$$J = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int \delta(x) \sqrt{\hbar\omega - E_g + x} dx = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \sqrt{\hbar\omega - E_g} \quad (2.39)$$

Finalement, l'absorption bande à bande dans un matériau massif à gap direct s'écrit:

Si $E < E_g$, alors $\alpha(E) = 0$

$$\text{Sinon } \alpha(E) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{\pi e^2 \left| p_{cv}(0) \right|^2}{m_0^2 \epsilon_0 c n \omega} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \sqrt{E - E_g} \quad (2.40)$$

Ainsi, dans un matériau massif à gap direct, le carré du coefficient d'absorption évolue linéairement avec l'énergie des photons au dessus de l'énergie du gap. Ce qui se traduit par:

$\alpha(E) = A \sqrt{E - E_g}$, où E_g désigne l'énergie du gap, et A un coefficient de proportionnalité.

b. Cas 2D : puits quantique

Dans le cas 2D, il s'agit d'un élément de surface : $dS = 2\pi k dk$, car $S = \pi k^2$. En suivant la même démarche qu'auparavant, on trouve :

$$J = \int \delta(x) 2\pi k dk = \int \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{2\pi \mu}{\hbar^2} \delta(x) dx = \frac{\mu}{2\pi^2 \hbar^2} \quad (2.41)$$

Finalement, l'absorption bande à bande dans un matériau massif à gap direct s'écrit:

Si $E < E_g$, alors $\alpha(E) = 0$

$$\text{Sinon } \alpha(E) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{\pi e^2 |p_{cv}(0)|^2}{m_0^2 \epsilon_0 c n \omega} \quad (2.42)$$

Ainsi, dans un puits quantique, comme la densité d'états est constante en fonction de l'énergie, l'absorption suit une loi sensiblement en marche d'escalier.

$\alpha(E) = 0$ pour $E < E_{\text{transition}}$ et $\alpha(E) = \text{Cte}$ pour $E > E_{\text{transition}}$. Cette marche d'escalier est modélisée par une sigmoïde d'amplitude α_0 centrée sur l'énergie de transition du puits quantique avec une pente ΔE_g .

$$\alpha(E) = \frac{\alpha_0}{1 + \exp\left(\frac{E_{\text{transition}} - E}{\Delta E_g}\right)} \quad (2.43)$$

1.3.3 Indices de réfraction de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et GaN dans leur gamme de transparence

Des mesures d'ellipsométrie effectuées au laboratoire par N. Antoine-Vincent [2] ont permis de déterminer les parties réelles et imaginaires des indices de couches de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (avec $x = 0, 0.19, 0.47, 0.68, 0.78$ et 1). Leurs comportements spectraux sont décrits dans la figure 2.8. Il est à noter que les mesures d'ellipsométrie ont été réalisées à 300K. L'augmentation de la concentration en aluminium entraîne une diminution de l'indice de réfraction et un décalage du gap vers les hautes énergies. Pour ce qui concerne AlN, dans la mesure où le gap est situé à 6200 meV à 300 K, le matériau est complètement transparent dans la gamme de longueur d'onde dans laquelle sont étudiés les échantillons. Son indice est donc totalement décrit par une loi de Sellmeier dans l'intervalle d'énergie étudié lors des expériences.

$$n(\lambda) = \sqrt{a + \frac{b\lambda}{\lambda^2 - c^2}} \quad (2.44)$$

Avec a, b, c , coefficients de Sellmeier, déterminés expérimentalement et permettant de modéliser la résonance à la longueur d'onde $c^{1/2}$ avec la force b . Les paramètres de Sellmeier d'AlN sont donnés dans le tableau suivant ainsi que ceux de GaN et $\text{Al}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}$ dans leurs domaines de transparence [2].

	a	b	c	Domaine de validité
GaN	5.15	0.35	339.8	375 nm – 580 nm
$\text{Al}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}$	4.98	0.39	297.7	333 nm – 580 nm
AlN	1.00	3.12	138.0	300 nm – 580 nm

Tableau 1 : Coefficients de Sellmeier à 300 K dans le domaine de transparence de GaN, d' $\text{Al}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}$ et d'AlN

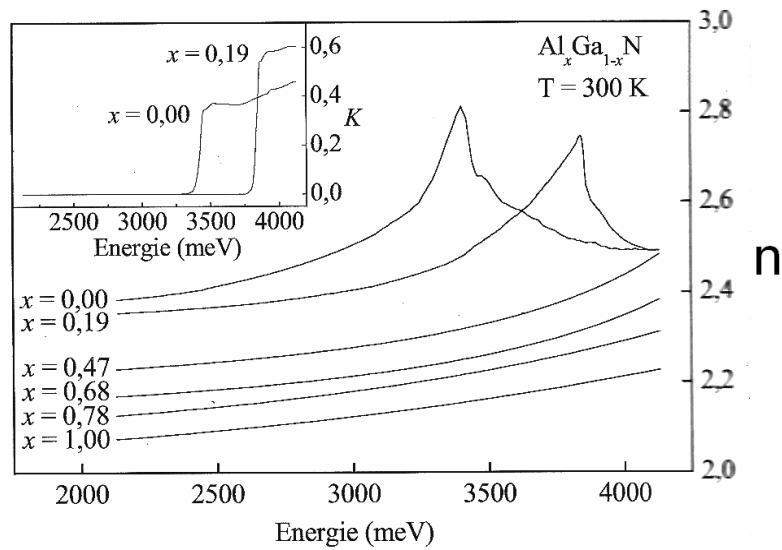


Fig. 2.8 : Evolution de l'indice et du coefficient d'extinction de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de l'énergie pour différentes compositions [2].

L'indice de réfraction présente une importante variation pour des énergies situées autour du gap du matériau. Ce phénomène s'explique par une importante variation de la constante diélectrique due aux résonances excitoniques et à l'absorption bande à bande. Des mesures de réflectivité à 5 K ont indiqué une translation des indices mesurés à température ambiante de 50 meV vers les hautes énergies. Cela s'explique par le fait que plus la température diminue, plus le gap du matériau se déplace vers les hautes énergies (loi de Varshni). Par conséquent la résonance excitonique se déplace vers les hautes énergies quand la température diminue. A basse température, la loi de Sellmeier est donc valable sur un intervalle plus étendu.

1.3.4 Indice du substrat

Les échantillons sont constitués, soit d'un substrat de silicium, soit d'un substrat de saphir. Les indices du silicium et du saphir sont des grandeurs bien connues.

Ainsi, les indices qui sont utilisés dans le calcul de la réflectivité des échantillons sont issus de la base de données SOPRA. Sont représentés sur la figure 2.9 l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction du silicium ainsi que l'indice de réfraction du saphir; le saphir est transparent dans le domaine de longueur d'onde étudié [3].

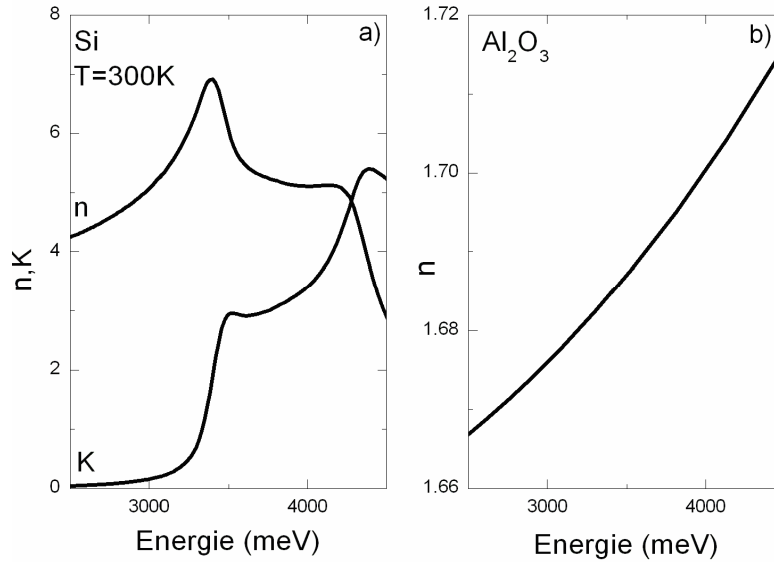


Fig. 2.9 : (a) Evolution de l'indice de réfraction (n) et du coefficient (K) d'extinction du silicium en fonction de la longueur d'onde (b) Evolution de l'indice de réfraction du saphir en fonction de la longueur d'onde (le coefficient d'absorption du saphir est nul dans cette gamme de longueur d'onde).

2. Photoluminescence en régime continu

La photoluminescence (PL) est l'une des techniques les plus utilisées dans la caractérisation optique des matériaux semi-conducteurs. Son principal avantage est qu'elle est simple à mettre en oeuvre et surtout qu'elle n'est pas destructive. Son principe consiste à diriger une lumière monochromatique ($\hbar\omega_{exc}$) d'une source laser sur l'échantillon où elle sera absorbée. Une partie de cette énergie absorbée est restituée sous forme de photons d'énergie $\hbar\omega_{PL}$ inférieure (figure 2.10). L'intensité et le contenu spectral de la photoluminescence donnent une évaluation des différentes propriétés intrinsèques et extrinsèques du matériau. La figure 2.10 illustre les processus d'émission intrinsèque qui sont liés à la structure de bande du matériau. Cependant, il est possible que le matériau contienne des impuretés même s'il n'a pas été intentionnellement dopé. On peut alors observer, en plus de la luminescence intrinsèque, la luminescence extrinsèque liée à ces impuretés. Nous aborderons ce point en détail dans le paragraphe suivant.

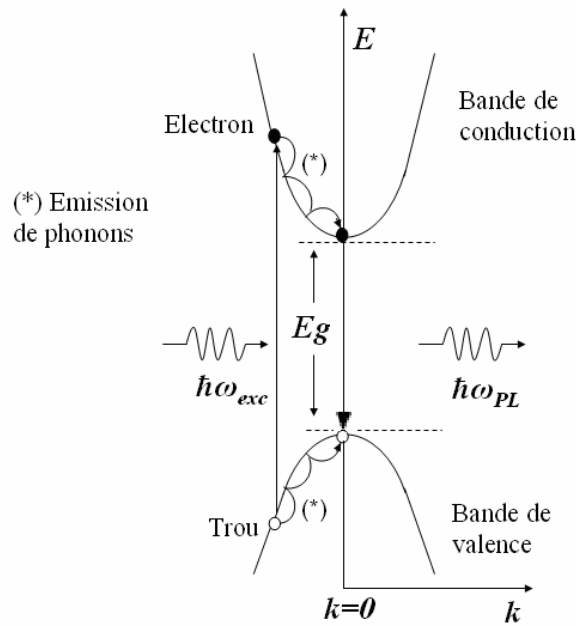


Fig. 2.10: Mécanismes mis en jeu lors de la photoluminescence (*) représente le phénomène de relaxation des porteurs dans les bandes assistée par phonons.

2.1 Processus de recombinaison radiative

Le spectre de photoluminescence est caractérisé par deux types d'émission :

- L'émission intrinsèque, proche de l'énergie de la bande interdite. Elle est associée à la recombinaison des électrons de la bande de conduction avec des trous de la bande de valence.
- L'émission extrinsèque dont l'énergie est inférieure au gap. Elle est associée à la présence d'impuretés introduites involontairement (ou volontairement) lors de l'élaboration du matériau.

Le schéma ci-dessous représente les possibilités de recombinaison radiative dans un semi-conducteur à bande interdite directe.

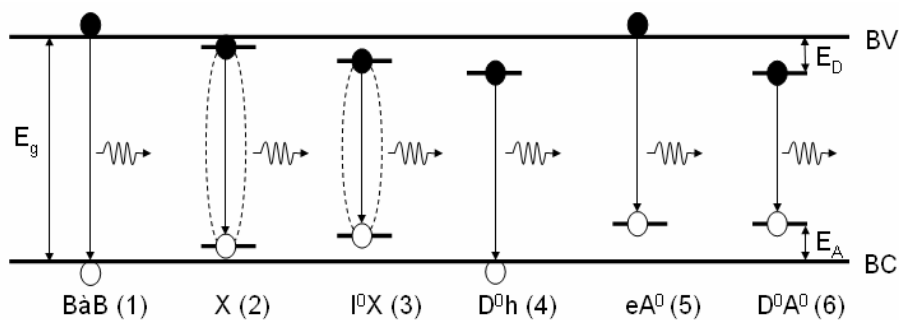


Fig. 2 : Processus de recombinaisons radiatives dans un semi-conducteur à bande interdite directe.

2.1.1 Emission intrinsèque

Les processus de recombinaison intrinsèques dépendent essentiellement de la structure de bande du semi conducteur considéré.

a. Recombinaison bande à bande (1)

Dans le cas des semi-conducteurs à gap direct, les processus bande à bande font intervenir une transition verticale dans l'espace des k entre des états proches du minimum de la bande de conduction et proches du maximum de la bande de valence. Ainsi, dans les semiconducteurs massifs à gap direct, l'intensité lumineuse en fonction de la température et de l'énergie est donnée par la relation suivante :

$$I(E, T) \propto \sqrt{E - E_g} \exp\left(-\frac{E - E_g}{k_B T}\right) \quad (2.45)$$

Où k_B désigne la constante de Boltzmann.

b. Recombinaison d'un exciton libre (2)

L'attraction coulombienne entre électron et trous libres modifie légèrement les processus entre électron et trou libres décrits auparavant, et fait de plus apparaître un état lié entre l'électron et le trou, l'exciton libre dont l'énergie est inférieure à celle de la bande interdite. L'énergie libérée sous forme d'un photon lors de la recombinaison des excitons libres est égale à la valeur du gap excitonique: $E = E_g - E_x$; où E_x est l'énergie de liaison de l'exciton. Dans un semi-conducteur massif, l'énergie de transition de l'exciton libre est donnée par :

$$E = E_g - \frac{R_{ex}}{n^2} \text{ avec } R_{ex} = -\left(\frac{\mu}{m_0}\right) \frac{R_y}{\epsilon_r^2} \quad (2.46)$$

R_{ex} est l'énergie d'ionisation de l'exciton libre dans son état fondamental. L'observation des excitons libres n'est possible que si le semi-conducteur est assez pur ($Na_B^3 < 1$, où N est la densité d'impuretés et a_B le rayon de Bohr de l'exciton).

2.1.2 Emission extrinsèque

Alors que dans le cristal parfait il n'y a pas d'états accessibles dans la bande interdite (figure 2), la présence d'imperfections (défauts, impuretés) dans le cristal introduit des niveaux permis dans la bande interdite.

a. Trou donneur neutre (4) et électron-accepteur neutre (5) : (D^0h) et (eA^0)

La transition donneur neutre-bande de valence D^0h correspond à la recombinaison d'un électron d'un niveau donneur (d'énergie inférieure à celle de la bande de conduction) avec un trou de la bande de valence ($h+(D^+,e^-) \rightarrow D^+ + h\nu$). Inversement, la transition bande de conduction-accepteur neutre est associée à la recombinaison d'un électron de la bande de valence avec un trou d'un niveau accepteur situé au-dessus de la bande de valence ($e^-(A^-,t^+) \rightarrow A^- + h\nu$). Les énergies de ces transitions s'écrivent [4] :

$$h\nu = E_g - E_{A/D} + \frac{k_B T}{2} \quad (2.47)$$

Où $h\nu$ est la position des pics d'émission de D^0h et eA^0 , $E_{A/D}$ est l'énergie d'ionisation du donneur ou de l'accepteur, valant $E_{A/D} = \frac{13.6}{\epsilon_r^2} \frac{m_{h/e}^*}{m_0}$. $m_{e/h}^*$ désigne la masse effective de l'électron ou du trou. La forme du spectre de photoluminescence de ces transition est déterminée par :

$$I(h\nu) = \sqrt{y} \exp(-y) \text{ avec } y = \frac{h\nu - E_g + E_{A/D}}{k_B T} \quad (2.48)$$

Une augmentation de la température entraîne un décalage de la position du pic d'émission vers les hautes énergies de l'ionisation des impuretés.

b. Recombinaison donneur-accepteur (6)

Ce phénomène correspond à la recombinaison d'un électron piégé sur un donneur avec un trou piégé sur un accepteur. Une fois les porteurs de charge recombinaison, les impuretés ionisées sont en interaction coulombienne. L'énergie disponible sous forme de photon pour une paire donneur-accepteur dépend de leur distance R .

$$E = E_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} \quad (2.49)$$

Où e désigne la charge élémentaire de l'électron et E_D et E_A les énergies d'ionisation du donneur et de l'accepteur respectivement. Si R est faible, sa variation discrète induit une variation discrète de l'énergie et on observe des raies discrètes ou bien une raie élargie si les diverses composantes ne sont pas résolues. Si R est grand, les raies se confondent en un continuum dont la limite inférieure est : $E_{min} = E_g - E_A - E_D$.

c. Recombinaison des excitons liés (2)

Dans certaines circonstances, la présence d'un défaut tel qu'une impureté neutre ou ionisée peut augmenter l'énergie de liaison d'un exciton.

Lorsque l'exciton se trouve au voisinage d'une impureté, celui-ci se localise sur l'impureté pour former un exciton lié. Il existe différentes transitions possibles notées : (D^+X) ou (A^-X) pour la localisation sur un donneur ou un accepteur ionisé, (D^0X) ou (A^0X) pour la localisation sur un donneur ou un accepteur neutre. La stabilité de ces complexes dépend du rapport des masses effectives de l'électron et du trou. Si $m_e^* \ll m_h^*$ alors le complexe (D^+X) est stable. Ce qui est généralement le cas. Si $m_e^* \gg m_h^*$ alors le complexe (A^-X) est stable. Cette transition n'est donc généralement pas observée. Les complexes (D^0X) et (A^0X) en revanche sont toujours stables.

d. Répliques à deux électrons

Un exciton (e^-, t^+) lié à un donneur (D^+, e^-) est constitué d'un centre D^+ autour duquel « gravitent » deux électrons et un trou sur une orbite lointaine. Le complexe D^0X s'écrit donc $D^0X = (D^+, e^-, e^-, t^+)$. Le schéma suivant illustre le processus de réplique à deux électrons :

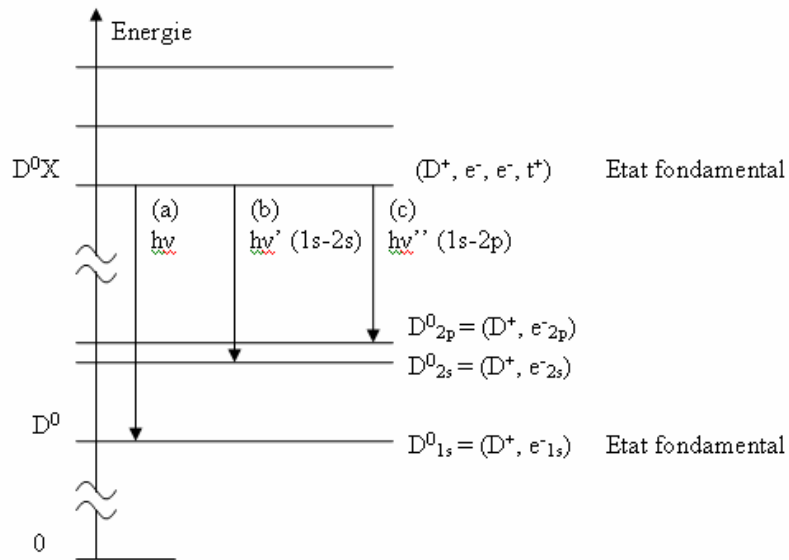


Fig. 3: Schéma du principe de la réplique à deux électrons.

- (a) représente la transition de l'état D^0X vers un état final où le donneur se trouve dans son état fondamental D^0_{1s} ,
- (b) correspond à la recombinaison de D^0X laissant le donneur neutre dans l'état excité $2s$, D^0_{2s} ,

- (c) représente la recombinaison de D^0X laissant le donneur neutre dans l'état excité $2p$, D^0_{2p} .

Le photon émis lors de la transition (c) est moins énergétique que le photon émis lors de la transition (b) qui lui-même est moins énergétique que celui émis lors de la transition (a). Cela vient du fait que le photon émis lors de la désexcitation du D^0X , perd une partie de son énergie pour faire passer le donneur neutre D^0 de son état fondamental D^0_{1s} , vers un état excité D^0_{2s} ou D^0_{2p} .

2.1.3 Propriétés vibratoires

L'énergie issue de la recombinaison d'un électron et d'un trou est transformée en un photon avec émission ou non de phonons. L'interaction électron-phonon induit une émission simultanée d'un ou de plusieurs phonons, conduisant à des répliques ou des satellites du pic principal dans le spectre de photoluminescence, décalé des énergies des phonons. Un couplage fort avec les phonons conduit à l'observation de plusieurs répliques. Expérimentalement, la détermination des fréquences des phonons se fait par spectroscopie infrarouge ou Raman. Les courbes de dispersion des phonons acoustiques et optiques dans GaN würtzite sont représentées sur la figure 4. Les valeurs des fréquences des phonons optiquement actifs que l'on trouve dans la littérature sont reportées dans le tableau suivant.

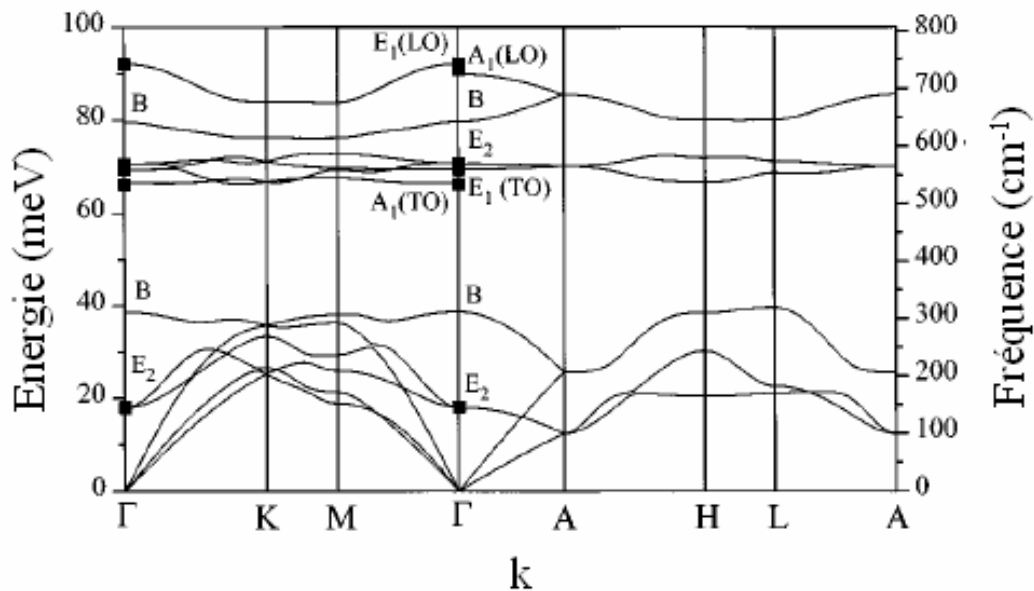


Fig. 4 : Courbes de dispersion des phonons acoustiques et optiques dans GaN würtzite [5].

	A ₁ (LO)	A ₁ (TO)	E ₁ (LO)	E ₁ (TO)	E ₂ (low)	E ₂ (high)
Fréquence (cm ⁻¹)	710-735	533-534	741-742	556-559	143-146	560-579
Energie (meV)	88- 91	74- 66	91- 92	68- 69	17-18	69-71

Tableau 1 : Fréquences et énergies des phonons au centre de la zone de Brillouin pour GaN wurtzite [5].

2.2 Dispositif expérimental

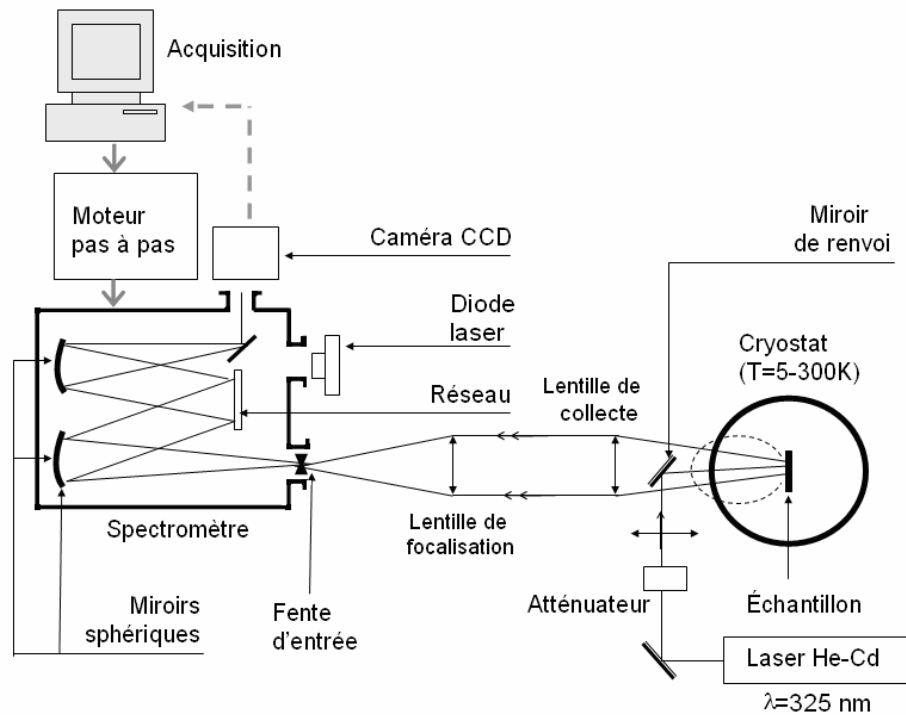


Fig. 2.11 : Schéma du spectromètre de photoluminescence continu.

Sur la figure 2.11, est schématisé le principe du montage permettant l'analyse de la photoluminescence en mode continu. L'échantillon est excité par un faisceau monochromatique issu d'un laser hélium-cadmium (He-Cd) dont l'énergie de 3813 meV ($\lambda=325$ nm) est supérieure à l'énergie de bande interdite du nitrure de gallium. Sa puissance est de 32 mW. Les mesures en fonction de la température (de 5 à 300K) sont rendues possibles grâce à l'utilisation d'un cryostat à l'intérieur duquel est installé l'échantillon. Un système constitué de deux lentilles permet de collecter et focaliser la luminescence émise par

l'échantillon sur la fente d'entrée d'un spectromètre Jobin-Yvon HR640. La lumière est ensuite dispersée par un réseau (2400 traits/mm blazé 330 nm) et détectée par une camera CCD. La résolution maximale du système global est de 0.3Å. Pour les études de photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation, des filtres optiques sont disposés sur la trajectoire du laser pour atténuer l'intensité du faisceau.

2.3 Modélisation des différentes grandeurs caractérisant le spectre de photoluminescence en fonction de la température

Les différentes grandeurs caractérisant une émission de photoluminescence sont la position du maximum de la raie, sa largeur à mi-hauteur et son intensité intégrée (aire de la raie).

2.3.1 L'énergie de la bande interdite

Pour étudier l'évolution en température du pic de PL du GaN massif, on utilise la loi de Vina [5] qui donne l'évolution de l'énergie de la bande interdite en fonction de la température. La formule adaptée à l'émission de luminescence s'écrit :

$$E_{PL}(T) = E_{PL}(0) - \frac{2a_B}{\exp\left(\frac{\theta}{T}\right) - 1} \quad (2.51)$$

Où θ est une température moyenne de vibration des phonons et a_B la force d'interaction électron-phonon. Dans cette équation, une statistique de type Bose-Einstein est utilisée pour caractériser l'émission ou l'absorption de phonons. Pour GaN, pour l'exciton A, θ varie autour de 300K et a_B autour de 60 meV dans la littérature. Une loi semi empirique appelée loi de Varshni [5] permet également de déterminer l'évolution du pic de photoluminescence en fonction de la température :

$$E_{PL}(T) = E_{PL}(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2.52)$$

La loi de Vina décrit plus correctement l'évolution de l'énergie du pic à basse température par rapport à la loi de Varshni car cette dernière correspond à l'approximation au second ordre de la loi de Vina. Cependant ces deux lois ne s'appliquent qu'au GaN massif car dans les puits quantiques, les phénomènes de localisation des excitons sur des défauts affectent la position du pic principal de photoluminescence. Elles ne s'appliquent aux puits quantiques qu'à haute température où le signal détecté correspond aux excitons libres. Pour GaN, α varie autour de 0.9 meV/K et β autour de 1200 K dans la littérature.

2.3.2 La largeur à mi-hauteur du pic de photoluminescence

Encore une fois, le modèle qui est développé dans ce qui suit, ne décrit pas correctement l'évolution de l'élargissement du pic de photoluminescence des puits quantiques à basse température à cause de la localisation des excitons. Il est utilisé pour décrire l'évolution de l'élargissement des pics du GaN massif.

L'évolution de l'élargissement homogène du pic de photoluminescence en fonction de la température est modélisée par une loi dite de Segall [8].

$$\gamma(T) = \gamma_{ph}T + \gamma_{LO}N_{LO}(T) \quad (2.53)$$

Le terme γ_{ph} représente le couplage des excitons avec les phonons acoustiques, et $\gamma_{ph}T$ traduit cette interaction qui est prépondérante aux basses températures. La dépendance en température résulte du fait que le nombre de phonons acoustiques dépend linéairement de la température. Le deuxième terme caractérise l'élargissement dû à l'interaction avec les phonons optiques longitudinaux (LO), et prédomine à hautes températures. γ_{LO} est la force du couplage exciton-phonon LO, et N_{LO} , le nombre de phonons LO donné par la statistique de

$$\text{Bose-Einstein : } N_{LO}(T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{k_B T}\right) - 1} \quad (2.54)$$

L'énergie des phonons LO vaut 91.8 meV dans le GaN. L'élargissement inhomogène est, quant à lui, indépendant de la température et dépend de la qualité du cristal.

2.3.3 L'intensité intégrée du pic de photoluminescence

L'émission de photons résulte de la recombinaison radiative de porteurs, dont le taux de recombinaison est inversement proportionnel à τ_R , la durée de vie radiative. Outre les processus radiatifs, d'autres processus tels que l'émission de phonons ou l'effet Auger, peuvent entraîner la recombinaison non-radiative des porteurs. Ces autres processus affectent la durée de vie des porteurs par une contribution proportionnelle à l'inverse de τ_{NR} , que l'on appelle durée de vie non radiative. Ainsi, lorsqu'un semi-conducteur est excité par un laser, la population des porteurs photo-générés n , est régie par l'équation suivante, où G est le terme de génération de porteurs :

$$\frac{dn}{dt} = G - n\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right) = G - \frac{n}{\tau_{PL}} \quad (2.55)$$

Le processus non-radiatif étant thermiquement activé, τ_{NR} est proportionnel à $\exp(E_A/kT)$ ($\tau_{NR}(T) = \tau_{NR0} \exp(E_A/kT)$), où E_A représente l'énergie d'activation du processus non-radiatif.

En régime permanent, on a : $dn/dt=0$. L'intensité de la photoluminescence étant proportionnelle à n/τ_R , on peut alors décrire l'évolution de l'intensité de la photoluminescence I_{PL} en fonction de la température par la relation suivante :

$$I_{PL}(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)} \quad \text{Avec } A = \tau_R / \tau_{NR0}. \quad (2.56)$$

Lorsque deux processus de recombinaison non radiatives sont mis en jeu, l'intensité de la photoluminescence s'exprime alors de la façon suivante:

$$I_{PL}(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) + B \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right)} \quad (2.57)$$

Avec A l'efficacité de la recombinaison (τ_{NR01} , E_A) et B l'efficacité de la recombinaison (τ_{NR02} , E_B). Cette dernière équation permettra de rendre compte de l'évolution de l'intensité intégrée en fonction de la température.

3. Photoluminescence résolue en temps

3.1 Dispositif expérimental

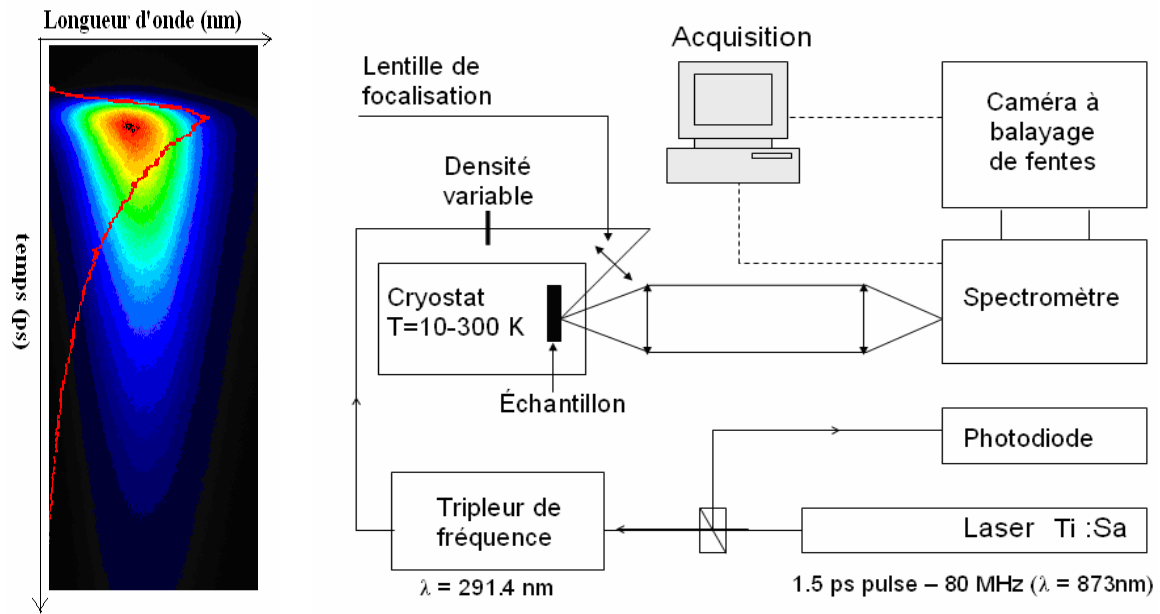


Fig. 2.12 : Schéma du spectromètre de photoluminescence résolue en temps.

Contrairement aux expériences sous excitation continue, les expériences de photoluminescence résolue temporellement (TRPL) permettent d'accéder aux temps de recombinaison radiative et non-radiative du niveau fondamental de l'exciton. Ne disposant

pas de détecteur rapide pour une étude résolue en temps au laboratoire, nous avons utilisé le dispositif présent dans l'équipe de X. Marie et T. Amand au Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets à Toulouse. La figure 2.12 illustre le schéma du spectromètre de photoluminescence résolue en temps.

La mesure de la dynamique du signal de photoluminescence est possible grâce à :

- (i) Une excitation ultra-brève, ici un laser fonctionnant dans un régime picoseconde et délivrant des impulsions de 1.5 ps avec une fréquence de répétition de 80 MHz.
- (ii) Un système de détection de résolution temporelle suffisante pour suivre l'évolution du signal de photoluminescence en fonction du temps. Ici, une caméra à balayage de fentes est utilisée. Elle transforme le profil temporel du signal en un profil spatial sur un détecteur. Pour ce faire, une photocathode convertit le signal lumineux en un signal électrique. Les électrons sont ensuite accélérés dans un tube sous vide et traversent un champ électrique variable produit par deux déflecteurs parallèles, ayant pour effet de les dévier. Un détecteur CCD repère finalement leurs positions sur un écran.

L'échantillon est donc excité par des impulsions laser de 1.5 ps ($\lambda_{\text{exc}} = 291.4 \text{ nm}$) obtenues par triplage en fréquence d'un laser Ti-Sa à modes bloqués, de fréquence de répétition de 80 MHz et dont la longueur d'onde fondamentale est de 874.2 nm. Le faisceau laser, dont la puissance moyenne peut être ajustée entre 0.2 μW et 1 mW, est focalisé sur l'échantillon sur un spot de 100 μm . La photoluminescence est dispersée dans un spectromètre de résolution spectrale de 0.1 nm puis enregistrée par une caméra à balayage de fentes Hamamatsu S20 de grande résolution temporelle (8 ps). L'échantillon est placé dans un cryostat à flux d'hélium pour une étude en température de 10 à 300K. La figure 2.12 représente une image typique issue de la camera à balayage de fentes. Une coupe verticale donne accès à l'intensité de la photoluminescence en fonction du temps, pour une longueur d'onde donnée. L'augmentation de l'intensité du signal aux temps très courts résultant de l'excitation laser est suivie par le déclin de la photoluminescence dont on discutera du comportement par la suite.

3.2 Extraction du temps de déclin de la photoluminescence

En régime non permanent, et en prenant $G=0$, l'évolution temporelle du nombre de porteurs est régie par l'équation différentielle suivante (confère ref. [7]):

$$\frac{dn}{dt} = -n \left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} \right) = -\frac{n}{\tau_{PL}} \neq 0 \quad (2.58)$$

Si on suppose que les processus de thermalisation sont plus rapides que les processus de recombinaison, alors l'intensité de la photoluminescence est proportionnelle à n/τ_R . A la température T , l'intégration de l'équation différentielle précédente détermine l'évolution temporelle de l'intensité I_{PL} de la photoluminescence :

$$I_{PL}(T, t) = \frac{A}{\tau_R(T)} \exp(-t / \tau_{PL}(T)) \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\tau_{PL}} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} \quad (2.59)$$

En intégrant l'intensité de la photoluminescence en fonction du temps, on aboutit à la relation suivante :

$$I(T) = \int_0^{\infty} I_{PL}(T, t) dt = \frac{A \tau_{PL}(T)}{\tau_R(T)} \quad (2.60)$$

En particulier, à $T=0K$

$$I(0K) = \frac{A \tau_{PL}(0K)}{\tau_R(0K)} = A \eta(0K) \quad (2.61)$$

Or, nous avons vu précédemment que $\tau_{NR}(T) = \tau_{NR0} \exp(E_A/kT)$. Ce qui induit que τ_{NR} tend vers l'infini quand T tend vers $0K$. Par conséquent, le rendement quantique $\eta(0K)$ à $T=0K$ est égal à 1. Il vient alors :

$$I(0K) = A \Rightarrow \frac{I(T)}{I(0K)} = \frac{\tau_{PL}(T)}{\tau_R(T)} = \eta(T) \quad (2.62)$$

Où $I(T)$ désigne l'intensité intégrée temporellement à la température T et $I(0K)$ l'intensité intégrée temporellement à $T = 0K$. Cette condition expérimentale étant impossible à réaliser, on considère $I(0K)$ comme l'intensité intégrée à basse température soit dans notre cas à $10 K$. Les mesures expérimentales en température permettent de déterminer le rendement quantique en intégrant le signal temporel enregistré à une température donnée. L'ajustement de la décroissance temporelle permet ensuite de déterminer le temps de déclin $\tau_{PL}(T)$. La combinaison des équations (2.59) et (2.62), permet alors d'accéder aux temps de vie radiatif et non-radiatif :

$$\tau_R(T) = \frac{\tau_{PL}(T)}{\eta(T)} \quad \text{et} \quad \tau_{NR}(T) = \frac{\tau_{PL}(T)}{1 - \eta(T)} \quad (2.63)$$

En réalité, les recombinaisons radiatives et non-radiatives ne sont pas les seuls processus qui interviennent dans la photoluminescence. La figure 2.13 illustre tous les phénomènes qui ont été considérés. On définit 4 niveaux d'énergie E_0, E_1, E_2, E_3 (confère fig. 2.13). Le niveau E_0 est le niveau fondamental. Le niveau E_1 est le niveau dont l'énergie correspond à celle des excitons localisés. Le niveau E_2 est le niveau dont l'énergie correspond à celle des excitons libres. Enfin le niveau E_3 est le niveau dont l'énergie correspond à l'énergie d'émission de la

barrière. Après excitation, les porteurs passent du niveau fondamental E_0 au niveau E_2 . A partir de là, trois processus sont susceptibles d'être responsables du dépeuplement du niveau E_2 . Les porteurs peuvent se recombiner non-radiativement avec une durée de vie non-radiative $\tau_{NR\text{ FX}}$. Ils peuvent également retourner à l'état fondamental en se recombinant radiativement avec une durée de vie radiative $\tau_{R\text{ FX}}$. Mais ils sont également susceptibles de passer du niveau E_2 au niveau E_1 à cause du phénomène de localisation. Ce processus est caractérisé par un temps de piégeage $\tau_{\text{piège}} = \tau_1$. Lorsqu'ils sont piégés sur ces niveaux localisés (niveau E_1), 3 phénomènes peuvent se produire. Les porteurs peuvent passer des niveaux localisés (niveau E_1) vers les niveaux libres (E_2) avec un temps d'ionisation $\tau_{\text{ion}} = \tau_{\text{piège}} \cdot \exp(\Delta E/k_B T)$. Ils peuvent également se recombiner non radiativement avec une durée de vie non radiative $\tau_{NR\text{ BX}}$. Enfin, ils peuvent retourner à l'état fondamental en se recombinant radiativement avec une durée de vie $\tau_{R\text{ BX}} \equiv \tau_2$.

Il est également possible que le niveau E_3 , en se dépeuplant vienne alimenter en porteurs le niveau E_2 . C'est le phénomène de relaxation, caractérisé par un temps $\tau_{\text{capt}} = \tau_3$.

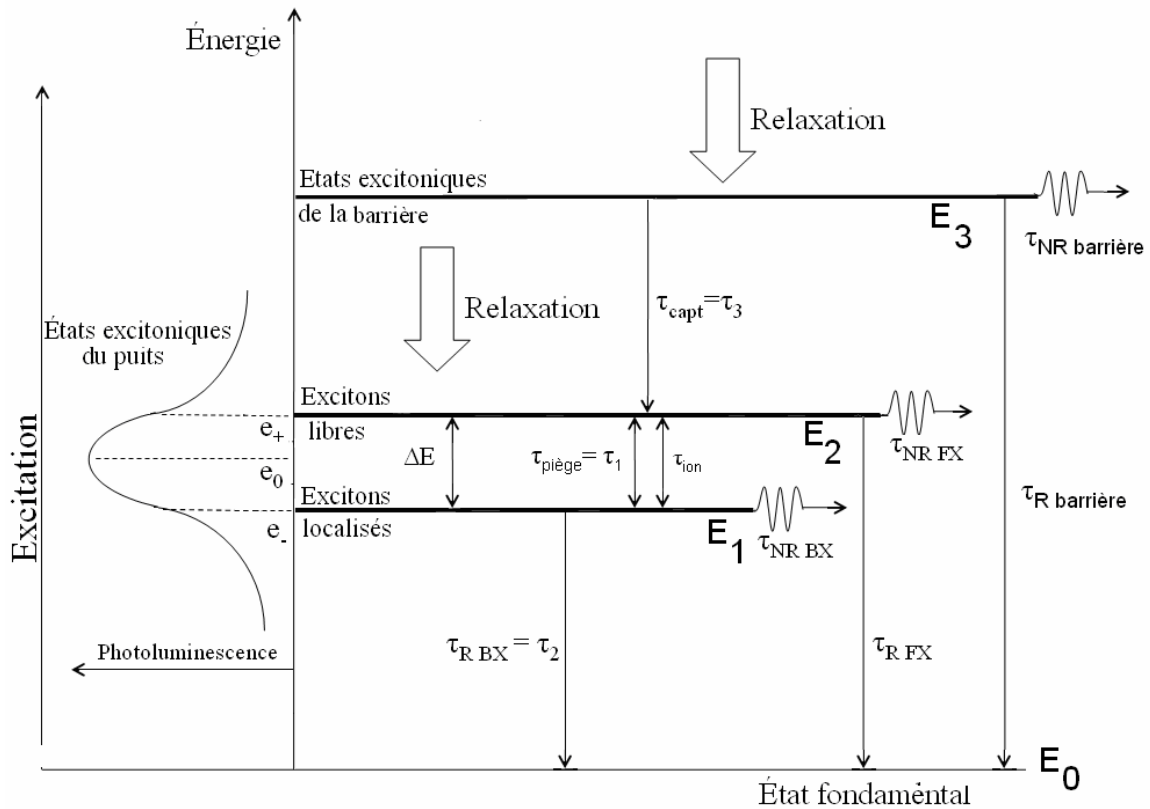


Fig. 2.13: Illustration des processus de recombinaison mis en jeu lors de l'étude de puits quantiques de GaN/AlGaIn par photoluminescence résolue en temps.

L'évolution temporelle du signal de photoluminescence est mesurée pour différentes énergies de détection correspondant au maximum du pic de photoluminescence (e_0) du puits quantique et à $e_{\pm} = e_0 \pm \text{FWHM}/2$. Comme nous le verrons dans le chapitre 4, dans le cas d'un puits quantique, le comportement de la photoluminescence suit une loi biexponentielle (contrairement à ce qui avait été mentionné auparavant dans le paragraphe précédent où l'évolution était considérée comme mono exponentielle) dont le premier temps caractéristique (court) est relié à des processus de capture sur des niveaux localisés et le second (long) est relié au temps de déclin des excitons dans le puits résultant de la compétition entre le temps radiatif et le temps non radiatif. Côté haute énergie du pic d'émission du puits (e_+), le déclin est dominé par le piégeage et peut être caractérisé par un temps court τ_1 . Côté basse énergie du pic d'émission du puits (e_-), le déclin de la luminescence est dominé par un temps long relatif à la recombinaison des excitons localisés dans le puits. On suppose que les temps τ_1 et τ_2 sont indépendants de l'énergie de détection. D'après la figure 2.13, à haute énergie, il est alors possible d'obtenir une première estimation de τ_1 et à basse énergie une estimation de τ_2 . Enfin on se place au niveau du pic d'émission où les influences de τ_1 et τ_2 sont comparables. Il est ainsi possible d'affiner la détermination de la valeur de τ_2 . Afin d'extraire le temps radiatif, on suppose que :

$$\tau_2(T) = \tau_{PL}(T) = \tau_{RBX}(T) \frac{I(T)}{I(0K)} \quad (2.64)$$

En tenant compte de toutes ces considérations, le déclin de la luminescence est ajusté à l'aide de la fonction suivante :

$$I(t) = B + \sum_{i=1,2} A_i \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_i}\right) \quad (2.65)$$

Où B désigne le bruit de fond, t_0 l'instant à partir duquel le déclin de la photoluminescence débute, et $\tau_i(i=1,2)$ les temps caractéristiques des processus mis en jeu cités auparavant. On se place loin des énergies des pics d'émission afin de mesurer la valeur du bruit de fond que l'on fixe par la suite. La relation (2.64) suppose que la variation de l'intensité intégrée avec la température est uniquement due à la variation du rendement d'émission. Cependant, d'autres processus dépendant de la température sont susceptibles de modifier l'intensité du signal de luminescence détecté $I(t)$. Ces processus se traduisent par des termes de rendement supplémentaires qui viennent se multiplier au rendement d'émission η :

- η_{abs} représente le rendement d'absorption du laser incident, c'est-à-dire le nombre de paires électron-trou créées divisé par le nombre de photons incidents. Dans le cas d'un puits de bonne qualité il est de l'ordre de 1%. Contrairement à ce qui est généralement supposé, η_{abs} dépend de la température car l'écart d'énergie entre deux niveaux confinés d'électron et de trou change avec T suivant une loi de type Varshni.
- η_{relax} décrit le rendement de relaxation. Dans un PQ, tous les photons d'énergie supérieure à la transition peuvent être absorbés. Les porteurs créés vont ensuite relaxer vers les niveaux radiatifs en émettant des phonons. η_{relax} est le rapport entre le nombre de tous les porteurs créés dans l'hétérostructure par le nombre des porteurs qui arrivent jusqu'au niveau radiatif. Pour pouvoir considérer η_{relax} comme indépendant de la température il faudrait travailler avec des matériaux parfaits sans défauts non radiatifs.

η_{collec} représente le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de coups détectés sur la CCD. Contrairement aux autres rendements, η_{collec} n'a pas de raison de dépendre de la température car il est uniquement lié au montage expérimental (l'indice du matériau varie avec la température ce qui modifie un peu le nombre de photons perdus par réflexion totale interne, mais cet effet est négligeable).

4. Liste des échantillons étudiés

Échan- tillons	Sub- strat	Buffer	L_w (Å)	x_{Al}	Nb puits
A401	Si	AlN(40nm) / GaN(250nm)/ AlN(250nm)/ AlGaIn(1.5μm)	25	0.08	6
A411	Si	AlN(40nm)/ GaN(250nm)/ AlN(250nm)/ AlGaIn(1.5μm)	22	0.1	6
A457	Si	AlN(40nm) /GaN(250nm)/ AlN(250nm)/ AlGaIn(1.5μm)	15	0.1	8
A462	Si	AlN(40nm)/ GaN(250nm)/ AlN(250nm)/ AlGaIn(1.5μm)	15	0.11	8
A466	Si	AlN(40nm)/ GaN(250nm)/ AlN(250nm)/ AlGaIn(1.5μm)	10 / 26 / 52 / 78	0.11	4
A468	Si	AlN(40nm)/ GaN(250nm)/ AlN(250nm)/ AlGaIn(1.5μm)	10/15/ 25/ 40/ 60/ 80	0.17	6
D173	Al ₂ O ₃	GaN(3μm)/ AlGaIn(1μm)	25	0.13	8

Tableau 2: Récapitulatif des caractéristiques des échantillons étudiés.

Les échantillons qui seront étudiés par la suite ont été conçus par épitaxie sous jets moléculaires au CRHEA (Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications) de

Valbonne, France. Les noms des échantillons ainsi que leurs caractéristiques sont répertoriés dans le tableau suivant. Les échantillons sont constitués de plusieurs puits quantiques de largeur variant de 10 à 80 Å, dont la composition de la barrière se situe entre 8 et 17%. Précisons que l'échantillon A401 contient 6 puits quantiques de 25 Å. L'échantillon A411 est constitué de 6 puits quantiques de 22 Å. Les échantillons A457 et A462 sont des échantillons presque identiques puisqu'ils sont constitués tous les deux de 8 puits quantiques de 15 Å. Seule la composition de l'alliage les distingue. Enfin, l'échantillon D173 contient 8 puits de 25 Å avec une composition de barrière de 13%. Il diffère des autres échantillons par le substrat sur lequel il a été épitaxié.

Conclusion

La réflectivité résolue en angle, appuyée par la photoluminescence, permet d'accéder aux énergies des transitions des excitons libres dans les puits quantiques ainsi qu'aux valeurs des forces d'oscillateur des excitons. Ceci est rendu possible grâce au modèle des matrices de transfert permettant l'ajustement des spectres de réflectivité. L'étude en température de la photoluminescence fournit également une estimation des effets de localisation à basse température.

D'autre part, les mesures de photoluminescence résolue en temps avec la température aboutissent à l'extraction du temps de vie des excitons qui est relié à leur force d'oscillateur.

Références

- [1] R.M.A. Azzam et N.M. Bashara, North-Holland Publishing Compagny, Chap 4 (1988)
- [2] Nadège Antoine-Vincent, « Recherche du couplage fort lumière-matière dans les microcavités nitrurées », Thèse soutenue le 19/12/2003, Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand
- [3] <http://refractiveindex.info/>
- [4] Muth, J. F. Lee, J. H. Shmagin, I. K. Kolbas, R. M. Casey, H. C. Keller, B. P. Mishra, U. K. DenBaars, S. P., Appl. Phys. Lett. **71**, No. 18 3 November 1997
- [5] L.Vina, S. Logothetidis, and M. Cardona, Phys. Rev. B **30**, 1979 (1984)
- [6] Varshni, Y.P, *Physica* **34**, pp 149-154 (1967)
- [7] S. Rudin, T.L. Reinecke, and B. Segall, Phys. Rev. B **42**, 11218 (1990)
- [8] Fabian Rol, « Étude optique de boîtes quantiques uniques non polaires de GaN/AlN », Thèse soutenue le 15/03/2007, Université Joseph Fourier de Grenoble.

Chapitre 3 :

Etude de puits quantiques sous excitation continue

Ce chapitre, dédié à l'étude des puits quantiques, est divisé en trois parties. Dans la première partie, sont exposés les simulations numériques, les résultats des calculs des propriétés optiques et électroniques de puits quantiques de GaN/AlGaIn sur la base de la théorie exposée dans le premier chapitre. A cet effet, nous avons tout d'abord cherché à modéliser l'alignement des bandes du système GaN/AlGaIn. Puis, nous avons procédé au calcul des énergies de transition des excitons libres et des forces d'oscillateur. Plus particulièrement, nous nous sommes intéressés au calcul des énergies des transitions entre les électrons de la bande de conduction et les trous lourds et légers confinés de la bande de valence afin d'analyser les pics que l'on observe sur les spectres de réflectivité. Les calculs sont validés par l'analyse des résultats publiés par Gurioli et al. [1,2]. Ces calculs ont été également effectués non seulement afin d'identifier les transitions excitoniques mais aussi afin d'interpréter les valeurs des forces d'oscillateur que l'on a pu mesurer expérimentalement. Notons toutefois que la détermination de la force d'oscillateur des excitons demeure délicate à cause des oscillations d'interférences dans les différentes couches qui masquent partiellement les signaux excitoniques relatifs aux puits quantiques.

1. Calcul des propriétés optiques des puits quantiques

1.1 Modélisation de l'alignement des bandes du système GaN/AlGaIn

1.1.1 Alignement du système GaN/AlGaIn en l'absence de contrainte

L'alignement des bandes du système GaN/AlGaIn non contraint est schématisé dans la figure 3.1. Notons que les proportions n'ont pas été respectées pour une meilleure compréhension. Dans GaN massif, l'énergie de la bande de valence $E_v^A(\text{GaN})$ associée aux trous lourds est située au dessus de celle des trous légers $E_v^B(\text{GaN})$. La bande d'énergie la plus faible est associée au couplage spin orbite. En revanche dans AlN massif, $E_v^B(\text{AlN}) > E_v^A(\text{AlN})$. Ce qui entraîne un croisement des énergies des bandes A et B dans AlGaIn à une concentration donnée, comme le montre la figure 3.1.

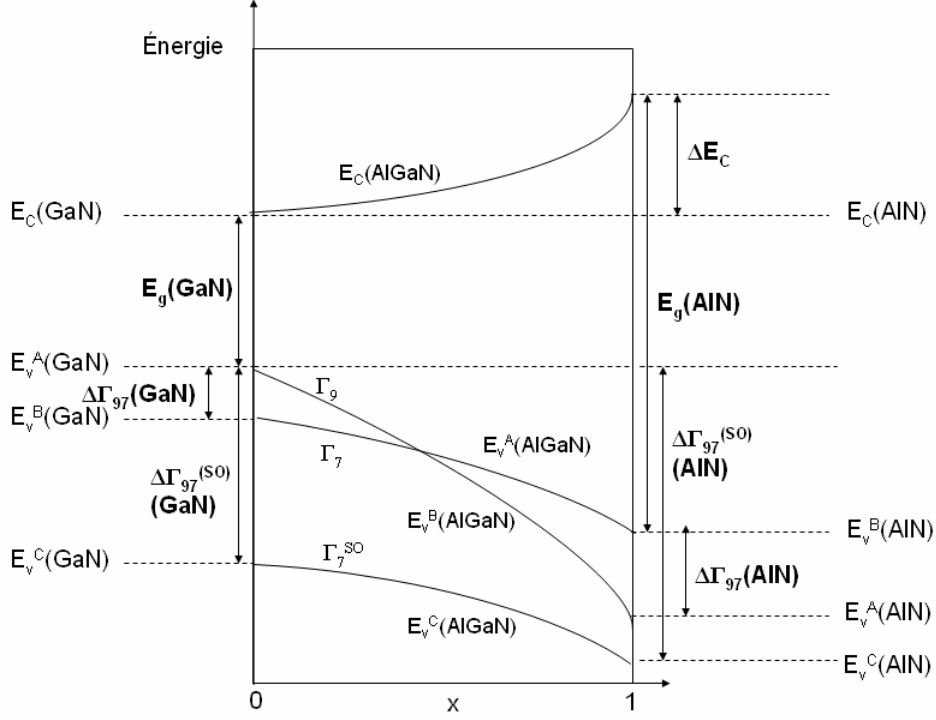


Fig.3.1: Alignement des bandes du système $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Pour tracer l'évolution des énergies des bandes A, B et C dans AlGaN en fonction de la concentration, il est nécessaire de connaître la valeur du décalage de bande de conduction ΔE_c entre AlN et GaN. On suppose connues les valeurs des gaps de GaN et AlN ainsi que celles liées au champ cristallin et au couplage spin-orbite. Ainsi, sans correction du bowing, l'énergie de la bande de conduction dans l'alliage, s'écrit :

$$E_c(\text{AlGaN}) = E_g(\text{GaN}) + x\Delta E_c \quad (3.1)$$

En rajoutant le bowing b que l'on répartit selon les fractions η et $1-\eta$ sur les bandes de conduction et de valence, on obtient :

$$E_c(\text{AlGaN}) = E_g(\text{GaN}) + x\Delta E_c - \eta bx(1-x) \quad (3.2)$$

En raisonnant de la même manière sur les différentes bandes de valence :

$$E_v^A(\text{AlGaN}) = -x(\Delta E_v + \Delta \Gamma_{79}(\text{AlN})) + (1-\eta)bx(1-x) \quad (3.3)$$

$$E_v^B(\text{AlGaN}) = -x(\Delta E_v - \Delta \Gamma_{97}(\text{GaN})) + (1-\eta)bx(1-x) - \Delta \Gamma_{97}(\text{GaN}) \quad (3.4)$$

$$E_v^C(\text{AlGaN}) = -x(\Delta E_v + \Delta \Gamma_{79}(\text{AlN}) + \Delta \Gamma_{77}^{(SO)}(\text{AlN}) - \Delta \Gamma_{97}^{(SO)}(\text{GaN})) + (1-\eta)bx(1-x) - \Delta \Gamma_{97}^{(SO)}(\text{GaN}) \quad (3.5)$$

Le décalage de bande de valence ΔE_v se déduit à partir du schéma précédent :

$$\Delta E_v = E_g(\text{AlN}) - E_g(\text{GaN}) - \Delta E_c \quad (3.6)$$

Les quantités $\Delta \Gamma_{97}(\text{GaN})$, $\Delta \Gamma_{97}^{(SO)}(\text{GaN})$, $\Delta \Gamma_{79}^{(SO)}(\text{AlN})$, $\Delta \Gamma_{77}^{(SO)}(\text{AlN})$, sont des quantités positives qui sont déduites de l'équation (1.10) du premier chapitre.

Elles sont fonction des termes de champ cristallin et du couplage spin-orbite dans GaN et AlN qui sont connus.

1.1.2 Structure de bande de AlGaN en présence d'une contrainte

En présence d'une contrainte, d'après l'équation (1.18) du premier chapitre, la bande de conduction contrainte est décalée d'une quantité P_{ce} :

$$E_{cc}(AlGaN) = E_c(AlGaN) + P_{ce} \quad (3.7)$$

L'équation (1.15) montre que la bande A, d'énergie E_{vc}^A contrainte est décalée (par rapport à l'énergie de la bande non contrainte) du terme $\theta(AlGaN) + \lambda(AlGaN)$ qui évolue linéairement en fonction de la composition :

$$E_{vc}^A(AlGaN) = E_v^A(AlGaN) + \theta(AlGaN) + \lambda(AlGaN) \quad (3.8)$$

En revanche l'équation (1.15) montre que les énergies des bandes B et C n'évoluent pas linéairement en fonction de la composition de l'alliage. Pour obtenir ces énergies (E_{vc}^B et E_{vc}^C), il suffit de retrancher à l'énergie E_{vc}^A les différences d'énergies des bandes de valence contraintes :

$$E_{vc}^B(AlGaN) = E_{vc}^A(AlGaN) - \Delta\Gamma_{97}^c(AlGaN) \quad (3.9)$$

$$E_{vc}^C(AlGaN) = E_{vc}^A(AlGaN) - \Delta\Gamma_{97}^{c(SO)}(AlGaN)$$

Avec :

$$\Delta\Gamma_{97}^c(AlGaN) = \frac{\Delta_1 + 3\Delta_2 + \theta}{2} + \lambda - \sqrt{\left(\frac{\Delta_1 - \Delta_2 + \theta}{2}\right)^2 + 2\Delta_3^2} \quad (3.10)$$

$$\Delta\Gamma_{97}^{c(SO)}(AlGaN) = \frac{\Delta_1 + 3\Delta_2 + \theta}{2} + \lambda + \sqrt{\left(\frac{\Delta_1 - \Delta_2 + \theta}{2}\right)^2 + 2\Delta_3^2}$$

1.2 Calcul des énergies de transition dans un puits quantique GaN/AlGaN

1.2.1 Puits quantique de GaN/AlGaN libre de contrainte

Dans un puits quantique carré GaN/Al_xGa_{1-x}N, de profondeur finie, les niveaux de confinement E pour une bande de valence donnée sont déduits de la relation :

$$\frac{\sqrt{2m_p E}}{\hbar} L_p = n\pi - \text{Arcsin} \sqrt{\frac{E}{V_0 m_p / m_B + E(1 - m_p / m_B)}} \quad (3.11)$$

Les énergies de confinement varient en fonction de la largeur L_p du puits et de sa profondeur V_0 qui elle-même dépend de la position des énergies des bandes de valence A, B et C. Elles dépendent également des masses effectives dans le puits (m_p) et dans la barrière (m_B). Plus le

puits est profond, plus l'énergie de confinement augmente. Il en est de même lorsque la masse effective dans le puits diminue. Ainsi, selon la configuration et l'alignement des bandes A, B et C, l'énergie de confinement des trous lourds peut être située au dessus ou en dessous de l'énergie de confinement des trous légers. La ligne continue de la figure 3.2 représente la frontière pour laquelle les énergies de confinement des trous lourds et des trous légers se croisent. Les paramètres qui ont été utilisés sont ceux qui induisent un croisement des bandes à 5% dans AlGa_N (confère fig 1.5) c'est-à-dire $\Delta_1(\text{AlN}) = -210$ meV et $\Delta_1(\text{GaN}) = 11$ meV. L'équation 1.10 du chapitre 1 montre que, dans AlGa_N massif, le croisement des bandes A et B dépend uniquement de $\Delta_1(\text{GaN})$ et $\Delta_1(\text{AlN})$ selon l'expression : $x = \Delta_1(\text{GaN}) / (\Delta_1(\text{GaN}) - \Delta_1(\text{AlN}))$. Lorsque la largeur du puits tend vers zéro, la structure devient équivalente à de l'AlGa_N massif. Dans ce cas le croisement des bandes s'opère à 5% conformément à ce que l'on observe sur la figure 1.5 du chapitre 1. Quand l'épaisseur du puits est infiniment grande, on peut assimiler la structure à du GaN massif. Ainsi il est impossible d'observer un croisement des bandes A et B, dans le GaN, conformément à la figure 3.2.

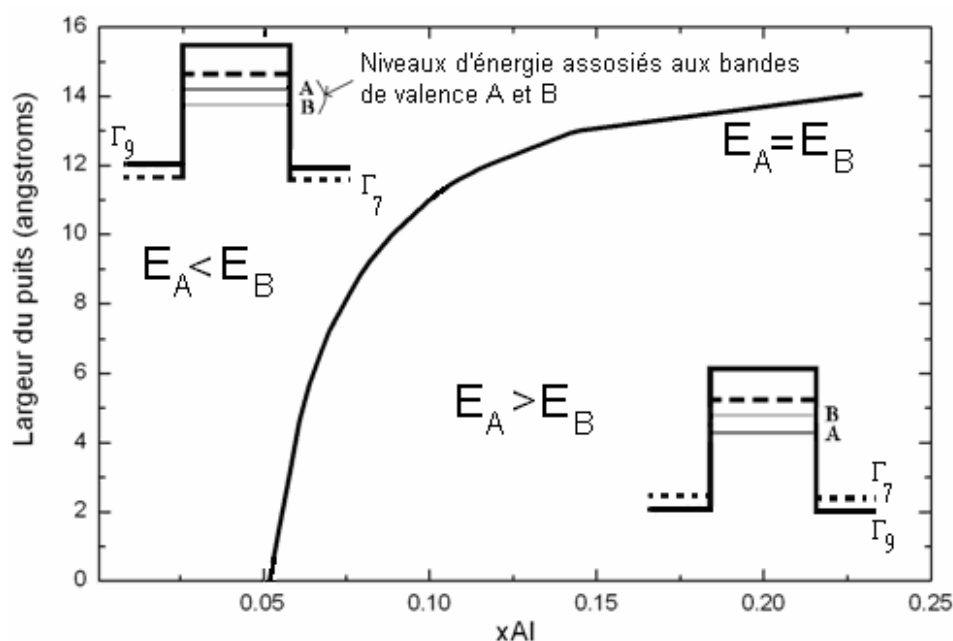


Fig. 3.2 : Symétrie des trous dans un puits quantique GaN/Al_xGa_{1-x}N de profondeur finie et non contraint c'est-à-dire sans champ électrique.

1.2.2 Puits quantiques GaN/AlGa_N contraints (puits et barrière contraint)

Sur l'échantillon A401 (confère annexe pour la structure de l'échantillon), nous avons observé sur les spectres de réflectivité, deux signaux excitoniques que nous pensions issus des transitions A et B. Afin de confirmer cette interprétation, nous avons confronté ces mesures aux calculs des fonctions enveloppes. Mais avant cela, nous souhaitons nous assurer de la

validité du calcul en cherchant à l'appliquer à une structure ayant permis l'observation des excitons A et B clairement identifiés. Malheureusement, peu d'articles font état de l'observation des excitons A et B d'un même puits quantique. Récemment, Gurioli et al. ont pu observer ces excitons [1,2]. Leurs travaux font état de l'observation sur les spectres de réflectivité à $T=5K$, de deux signaux excitoniques issus d'un puits quantique de $GaN/Al_{0.05}Ga_{0.95}N$. L'échantillon a la particularité de présenter un gradient d'épaisseur de puits qui permet d'explorer des épaisseurs allant de 15 à 29 nm. L'échantillon est donc constitué d'un puits quantique de GaN d'épaisseur variable déposé sur une couche d' $Al_{0.05}Ga_{0.95}N$. Ici comme l'épaisseur n'est pas connue, le splitting sera tracé en fonction de l'énergie de l'exciton A qui reflète l'épaisseur du puits.

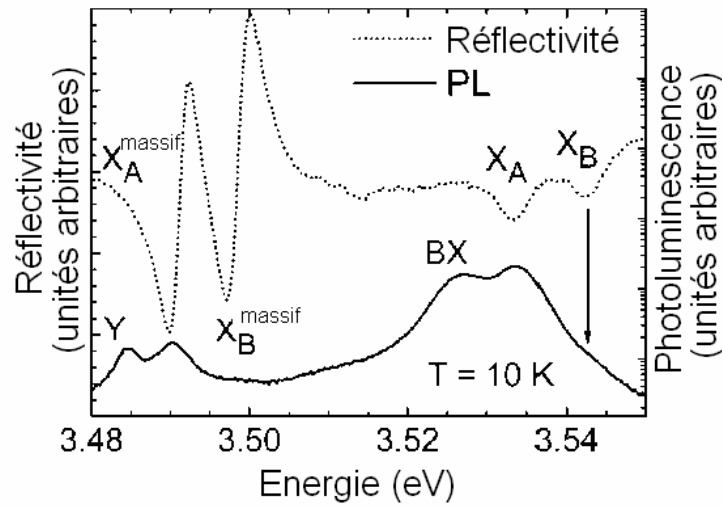


Fig. 3.3: Spectres de photoluminescence et de réflectivité à $T = 5K$ obtenus au même point du puits quantique de $GaN/Al_{0.05}Ga_{0.95}N$. A haute énergie, on observe les excitons A et B du puits quantique ainsi que le biexciton (BX). A plus basse énergie, on observe les excitons A et B du GaN massif [1].

Les spectres de réflectivité et de photoluminescence présentent aux mêmes énergies les signaux correspondant aux excitons A et B du puits quantique. L'énergie de localisation est donc très faible voire nulle. L'exciton B est moins prononcé que l'exciton A au niveau du spectre de photoluminescence. L'écart entre les énergies des excitons A et B varie entre 7.3 et 10 meV en fonction de la largeur du puits quantique. D'autre part, les excitons du GaN massif sont séparés de 7.3 meV. Lorsqu'on compare cet échantillon avec l'échantillon A401, on s'aperçoit qu'il y a une différence d'environ 5 meV entre les splittings correspondants. La figure 3.4.a représente l'évolution de la différence entre les énergies des excitons A et B en fonction de la largeur du puits quantique et de la composition de l'alliage.

Intéressons-nous dans un premier temps à la figure 3.2 qui présente le croisement des énergies des excitons A et B en fonction de la largeur du puits quantique et de la concentration d'aluminium. La courbe continue correspond à $E_A = E_B$. Toute la surface située au dessus de cette courbe correspond à une symétrie Γ_9 : le niveau de confinement des trous de la bande A au dessus du niveau de confinement des trous légers (bande B). Dans cette configuration, l'énergie de l'exciton A est plus faible que celle de l'exciton B. La surface située en dessous de cette courbe correspond à une symétrie de l'état fondamental Γ_7 où l'énergie de confinement des trous lourds est inférieure à celle des trous légers. L'évolution est sensiblement identique à celle obtenue dans les travaux de Leroux et al. et qui sont présentés dans la figure 3.4.b. Le splitting entre les excitons A et B dépend de la largeur du puits mais aussi de la composition d'alliage qui influe sur la profondeur du puits.

On constate qu'en présence d'un champ électrique il existe une composition l'aluminium pour laquelle le croisement des énergies des excitons A et B est indépendante de la largeur du puits quantique. Cette composition « critique » vaut 0.15. Ainsi, en dessous de cette composition « critique », le comportement de la position du croisement entre les énergies des excitons A et B est sensiblement identique à celle que l'on observe dans un puits quantique qui ne présente pas de champ électrique. Lorsque la composition de l'alliage est faible, le champ électrique est peu important et les énergies de confinement sont donc très peu sensibles à ce champ électrique. Lorsque la concentration augmente, l'intensité du champ électrique augmente ($F(\text{MV}/\text{\AA}) = 0.055x$) et devient si importante que l'on peut assimiler le puits à un puits triangulaire infini de GaN. Or dans un puits triangulaire infini, il est impossible de trouver un croisement des énergies des excitons A et B car le niveau d'énergie de la bande de valence des trous légers est toujours situé au dessus de celui des trous lourds. Par conséquent, le niveau de confinement des trous issus de la bande B est situé au dessus du niveau de confinement des trous issus de la bande A (confère figure 3.4a). On se trouve donc bien dans une symétrie Γ_7 conformément à ce que l'on trouve sur les figures 3.4a et 3.4b. On peut considérer le puits comme infini lorsque la profondeur du puits sans champ $\Delta E_{v\Gamma_9} = qF_w * L_w$. $\Delta E_{v\Gamma_9}$ désigne la différence de potentiel, associée aux trous lourds, au niveau d'une interface. ($\Delta E_{v\Gamma_9} = E_{v\Gamma_9}(\text{GaN}) - E_{v\Gamma_9}(\text{AlGaIn})$). Les coordonnées de ce point critique peuvent être déterminées en fixant la longueur critique (ici 20\AA d'après la figure 3.4) et cherchant la composition satisfaisant l'égalité précédente, soit : $0.055x * 20 = \Delta E_{v\Gamma_9}(x)$. Connaissant l'évolution de $\Delta E_{v\Gamma_9}(x)$ en fonction de la composition, ceci conduit à une équation dont la résolution implicite vaut $x \sim 0.12$. Une autre approche consiste à fixer la composition

d'aluminium critique (ici 0.15 d'après la figure 3.4), puis à chercher l'épaisseur de puits satisfaisant l'équation $0.055 \cdot 0.15 \cdot L_w = \Delta E_{v\Gamma_9}(0.15)$. On trouve alors $L_w \sim 15 \text{ \AA}$.

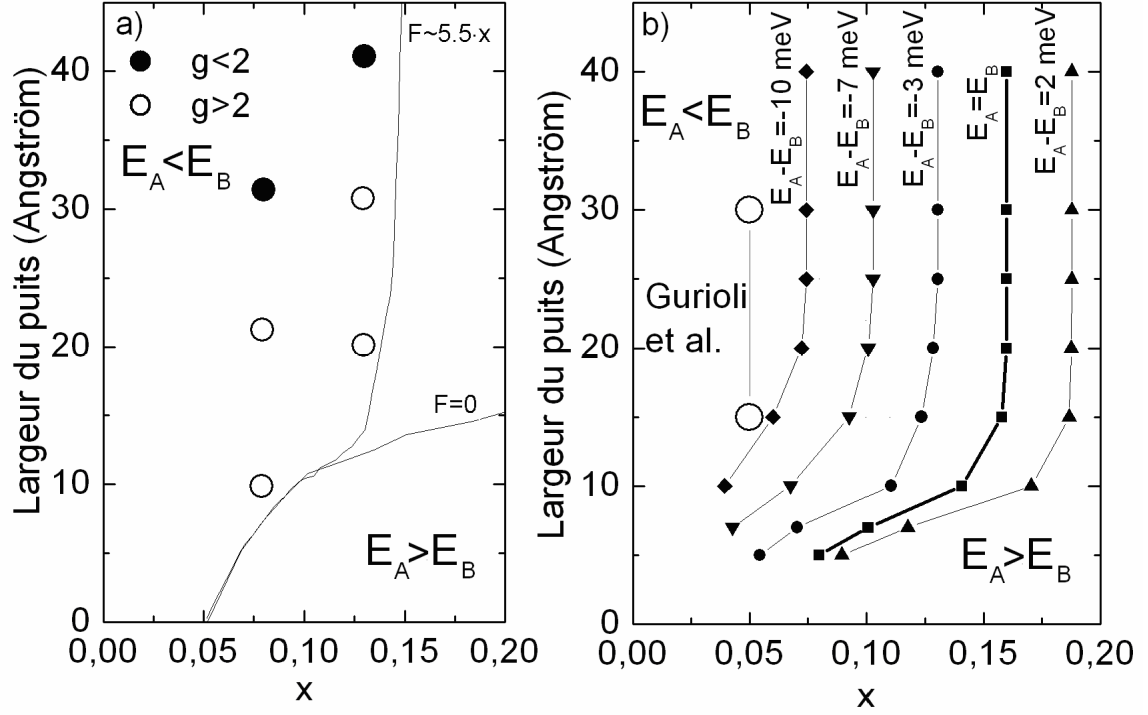


Fig. 3. 4: (a) Ecart entre les énergies des excitons A et B en fonction de la largeur du puits et de la composition de l'alliage (substrat AlGaIn massif) [3]. (b) Idem (ce travail).

Les données obtenues dans la figure 3.4a ont été obtenues par magnetoluminescence [4] dans le but d'extraire les énergies de liaison des excitons. Soumis à un champ magnétique intense, l'effet Zeemann entraîne un décalage des transitions excitoniques. L'énergie de transition E évolue alors en fonction de l'intensité du champ magnétique B selon une courbe en forme de S, pouvant être décrite par l'expression: $E(B) = E_0 \pm \frac{1}{2} g^* \mu_B B + \gamma_2 B^2$. E_0 est l'énergie de transition excitonique en l'absence de champ magnétique, μ_B le magnéton de Bohr, g^* le facteur de Landé et γ_2 le facteur diamagnétique.

Les figures 3.4a et 3.4b montrent que lorsque la concentration augmente, le splitting entre les excitons A et B diminue. Or l'échantillon A401 (dont la composition d'alliage est de 0.08) présente un splitting plus important que celui de l'échantillon des travaux de Gurioli et al. (dont la composition est de 0.05). On note un écart de 3 meV environ. Nous avons montré dans les paragraphes précédents que les deux signaux observés en réflectivité sur l'échantillon A401 ne pouvaient provenir de fluctuation d'épaisseur car dans ce cas on observerait quatre signaux excitoniques, le croisement entre les excitons A et B n'étant pas encore atteint : deux signaux excitoniques (A et B) issus d'un puits quantique d'une certaine épaisseur et deux

autres signaux provenant d'un puits quantique d'épaisseur sensiblement différente. Cet écart de 5 meV peut s'expliquer par une différence de contrainte au sein des échantillons. En effet l'échantillon A401 est épitaxié sur du silicium, tandis que l'échantillon qui a été étudié dans les travaux de Gurioli et al. est épitaxié sur Al_2O_3 . Rappelons que le spectre de réflectivité de l'échantillon A401 nous a permis de pointer l'énergie de l'exciton du GaN massif à 3480meV. On en déduit donc qu'il n'y a pas de contrainte résiduelle. En revanche, sur l'échantillon étudié par Gurioli et al., les excitons A et B du GaN massif sont séparés de 7.3 meV avec une énergie de l'exciton A mesurée de 3.490 eV. Les mesures de Aoudé et al. ont permis de déterminer analytiquement l'évolution des énergies des différents excitons de GaN en fonction de la contrainte résiduelle σ_{xx} exprimée en kbar:

$$E(X_A^{n=1}) = 3478 - 1.53\sigma_{xx}$$

$$E(X_B^{n=1}) = 3490 - 2.165\sigma_{xx} - \sqrt{(6 - 0.639\sigma_{xx})^2 + 32}$$

$$E(X_B^{n=1}) = 3490 - 2.165\sigma_{xx} + \sqrt{(6 - 0.639\sigma_{xx})^2 + 32}$$

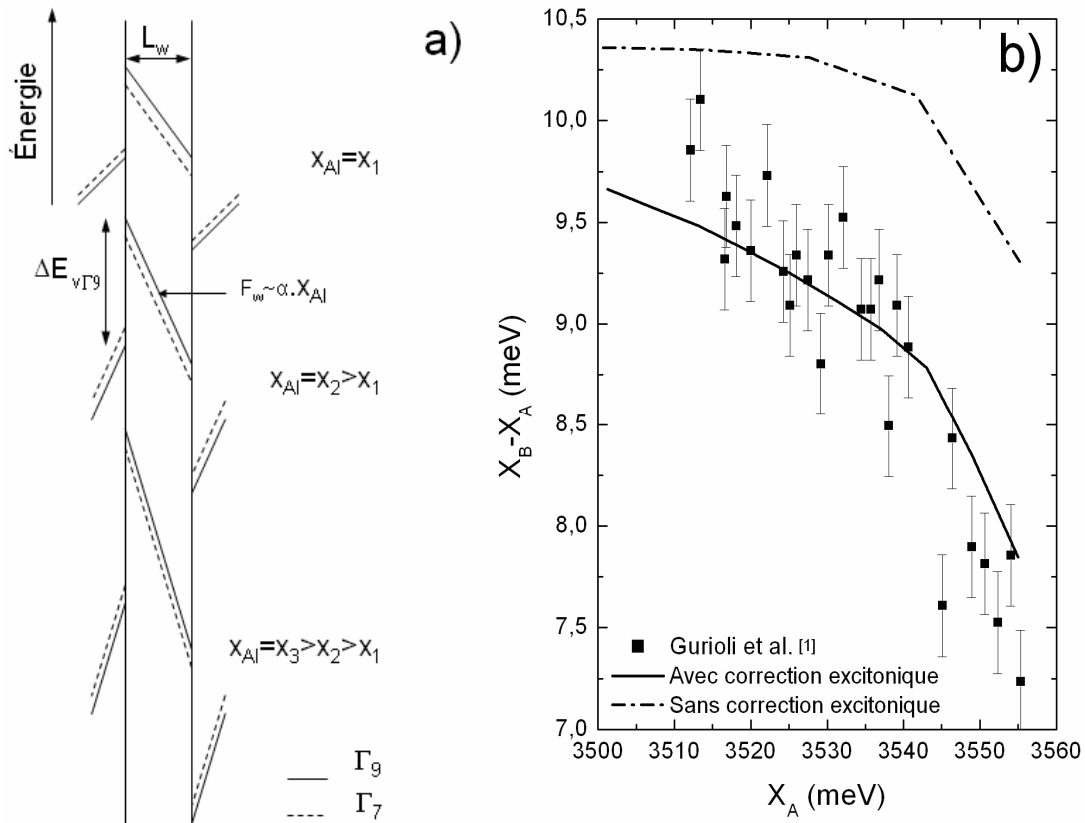


Fig.3.5: (a) Evolution des bandes de valence en fonction de la composition. (b) Ecart en énergie des excitons A et B en fonction de l'énergie de l'exciton A.

D'après les relations précédentes, on en déduit que l'échantillon de Gurioli et al. présente une contrainte résiduelle compressive de -7.8 kbar . Nous avons vu dans le premier chapitre que la

contrainte avait une grande influence sur les différents paramètres du puits y compris sur les masses effectives des trous lourds et des trous légers. Par conséquent, le confinement des porteurs s'en trouve modifié. La figure 3.5 représente l'évolution du splitting entre les excitons A et B en fonction de la largeur du puits pour une composition de la barrière de 0.05 correspondant à celle de l'échantillon qui a été étudié par Gurioli et al. la courbe théorique reproduit la tendance des données expérimentales. On constate que le splitting des énergies des excitons A et B diminue à mesure que l'épaisseur du puits devient faible. Ce qui est cohérent avec la figure 3.4a, puisque, à $x=0.05$, pour une épaisseur comprise entre 1.5 et 3.0 nm, lorsque cette dernière diminue, on se rapproche de la courbe pour laquelle les énergies des excitons A et B sont confondues. L'écart entre les énergies de transition des excitons A et B est dépendante des masses effectives des trous lourds et des trous légers du puits mais aussi de celles de la barrière. L'échantillon qui a été étudié par Gurioli et al. présente une contrainte au niveau de la barrière contrairement à ceux que nous avons étudiés expérimentalement. Contrairement aux travaux de Gurioli et al., nous avons calculé les énergies de transition bande à bande ainsi que les énergies de liaison des excitons A et B en fonction des différents paramètres (épaisseur du puits et composition de la barrière) du puits quantique. Dans les travaux de Gurioli et al., les énergies de liaison des excitons sont déterminées expérimentalement à partir de l'énergie du biexciton. En effet l'énergie de liaison de l'exciton A (ΔE_{XA}) est liée à l'énergie de liaison du biexciton via le rapport $f = \Delta E_{BX} / \Delta E_{XA}$. ΔE_{XA} l'énergie de liaison l'exciton et ΔE_{BX} l'écart entre l'énergie du biexciton et celle de l'exciton; f désigne le facteur de Haynes et vaut 0.228. Il est ainsi possible de déterminer l'énergie de liaison de l'exciton A pour différentes épaisseurs de puits [1,2]. D'autre part l'énergie de liaison de l'exciton B, ΔE_{XB} , a été calculée en supposant qu'elle est proportionnelle à celle de l'exciton A : $\Delta E_{XB} / \Delta E_{XA} = (\mu_B / \mu_A)$; où μ_A et μ_B sont les masses réduites des excitons A et B. On peut alors tracer l'évolution du splitting entre les énergies excitons A et B en fonction de l'épaisseur du puits quantique.

2. Spectroscopie de réflectivité et de PL de puits quantiques GaN/AlGaN

La suite de ce chapitre est consacrée à l'étude des structures sur substrat saphir et silicium par spectroscopie sous excitation continue, à savoir la réflectivité résolue en angle et la photoluminescence en régime continu. C'est donc tout naturellement que la présentation

s'ordonne en deux parties, l'une dédiée à l'étude de l'échantillon D173 sur substrat saphir et l'autre aux échantillons sur substrat silicium. La réflectivité résolue en angle permettra essentiellement de déterminer la force d'oscillateur mais aussi les énergies des transitions excitoniques à basse température. Confrontés aux spectres de photoluminescence, les résultats de réflectivité permettront de quantifier l'énergie de localisation des excitons. Les spectres de photoluminescence ont été enregistrés non seulement en fonction de la température mais aussi en fonction de la puissance d'excitation. La dernière partie sera consacrée à la discussion au sujet des grandeurs qui ont été déterminées à la lumière des développements théoriques du premier chapitre. Celles-ci seront également comparées aux valeurs que l'on peut trouver dans la littérature.

2.1 Etude d'un puits GaN/AlGaIn contraint sur saphir

2.1.1 Estimation de la force d'oscillateur des excitons à partir des spectres de réflectivité

Il est possible d'obtenir une estimation de la force d'oscillateur à partir de l'ajustement des spectres expérimentaux de réflectivité. On cherche maintenant à relier ces valeurs à la force d'oscillateur calculée théoriquement à partir du modèle des fonctions enveloppes.

2.1.2 Force d'oscillateur

D'après le modèle de l'oscillateur harmonique, développé dans le chapitre 2, le coefficient d'absorption, qui est relié à la partie imaginaire de la constante diélectrique, s'écrit :

$$\alpha(E) = \frac{E\epsilon_2}{\hbar nc} = \frac{A\Gamma E^2}{nc} \frac{1}{(E_0^2 - E^2)^2 + (\hbar\Gamma E)^2} \quad (3.12)$$

n est l'indice du matériau.

Au voisinage de la résonance excitonique ($E \sim E_0$), l'équation précédente s'écrit :

$$\alpha(E) \approx \frac{A\Gamma}{4nc} \frac{1}{(E_0 - E)^2 + \left(\frac{\hbar\Gamma}{2}\right)^2} \quad (3.13)$$

Que l'on peut écrire sous la forme :

$$\alpha(E) \approx \frac{\pi A}{2\hbar nc} \frac{2\pi}{\hbar\Gamma} \frac{1}{(E_0 - E)^2 + \left(\frac{\hbar\Gamma}{2}\right)^2} = \frac{\pi A}{2nNc} L(E) \quad (3.14)$$

Où $L(E)$ est une lorentzienne normalisée à l'unité.

D'autre part la théorie semi-quantique fournit l'expression de cette même quantité [5,6]:

$$\alpha(E)L_{PQ} = \frac{\pi e^2 \hbar}{2 \epsilon_0 n c m_0} f_{osc} L(E) \quad (3.15)$$

En comparant les deux expressions précédentes, on en déduit la valeur de la force d'oscillateur de l'exciton dans le puits. La force d'oscillateur f_{osc} s'exprime en \AA^{-2} :

$$f_{osc} = \frac{\epsilon_0 m_0 L_{PQ} A(eV^2)}{\hbar^2} \quad (3.16)$$

Comme nous l'avons déjà abordé dans les précédents chapitres, la force d'oscillateur s'écrit:

$$f_{osc} = \frac{2}{m_0 E_{exc}} \frac{|p_{cv}|^2 \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(r=0, z, z) dz \right|^2}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (3.17)$$

Où Φ désigne la fonction d'onde d'essai de l'exciton. Les quantités $|p_{cv}|^2 = \langle u_c | \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | u_v \rangle^2$ sont reliées à l'élément de matrice de Kane et sont explicitées dans le tableau 5 du chapitre 1.

2.1.3 Echantillon D173 : expériences de réflectivité résolue en angle à T=5K

Des expériences de réflectivité résolue en angle ont été réalisées sur l'échantillon à une température de 5 K pour un angle d'incidence variant de 5° à 80° par pas de 5° .

La figure 3.6 représente l'évolution des spectres de réflectivité de l'échantillon D173 en fonction de l'angle d'incidence. Pour une meilleure lisibilité des graphiques, nous avons choisi de ne tracer les spectres qu'au voisinage de la transition excitonique. Les angles d'incidence successifs sont indiqués à droite de chaque spectre. On observe du côté des basses énergies les excitons du GaN massif. A plus basse énergie encore, la lumière n'est pas du tout absorbée. Les oscillations interférentielles dans les couches n'ont pas été représentées pour une meilleure lisibilité. A plus haute énergie (énergie supérieure à l'énergie du gap du GaN massif), l'amplitude de ces oscillations diminue et on observe les excitons relatifs aux puits quantique de GaN. Enfin vers les hautes énergies, on observe un amortissement des oscillations interférentielles correspondant au seuil d'absorption de la barrière de $\text{Al}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}\text{N}$. Concernant les simulations, seules les épaisseurs des couches ont été ajustées, les indices étant ceux indiqués dans le chapitre 2. Puis, sans modifier les paramètres intervenant dans le calcul, nous avons fait varier l'angle d'incidence pour obtenir les spectres en pointillés. L'ajustement des spectres de réflectivité a été effectué dans le cadre du modèle inhomogène.

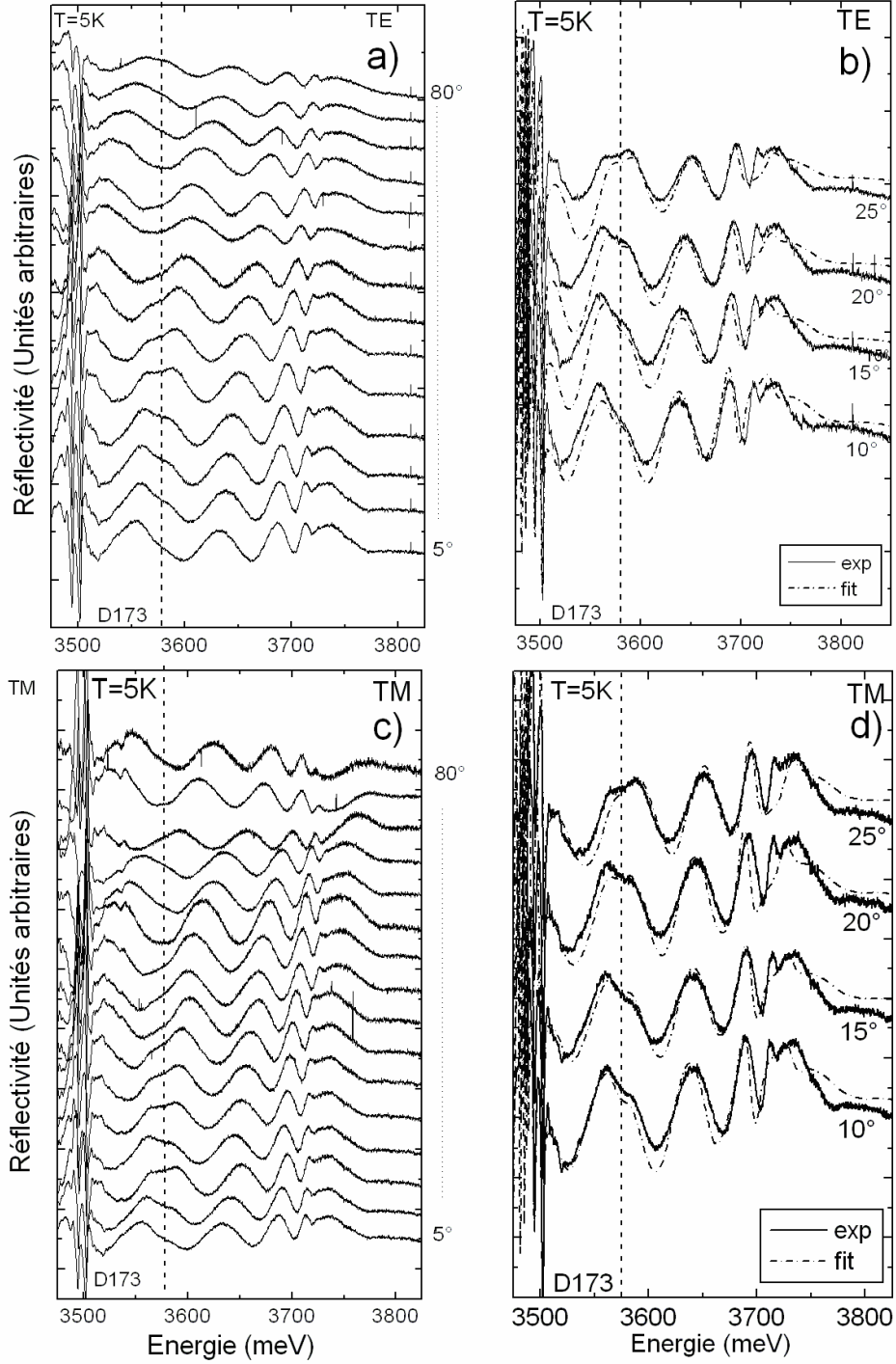


Fig.3.6 : Réflectivité en angle de l'échantillon D173 à $T=5$ K ((a) et (b) : configuration TE, (c) et (d) : configuration TM) (les traits en pointillés correspondent à l'ajustement des données à l'aide du modèle des matrices de transfert).

Les spectres expérimentaux sont globalement bien reproduits pour les configurations TM et TE. Bien que nous n'ayons observé qu'un seul signal excitonique, nous avons ajusté les spectres de réflectivité en considérant deux excitons A et B. L'écart d'énergie entre A et B est

déduit de la théorie des fonctions enveloppes. Nous discuterons ultérieurement de la raison pour la quelle les énergies de transition de ces deux excitons sont proches. D'autre part le choix des valeurs des paramètres excitoniques demeure assez délicat. Nous avons donc supposé que les excitons A et B avaient la même force d'oscillateur et les mêmes élargissements homogène et inhomogène. Moyennant ces hypothèses, nous avons déduit alors une force d'oscillateur de 40000 meV^2 , un élargissement inhomogène de 10 meV et une énergie de transition de 3580 meV pour A et 3585 meV pour B. En ce qui concerne le GaN massif, dans le cas de l'exciton A on obtient une force d'oscillateur de 30000 meV^2 avec un élargissement inhomogène de 3 meV pour A et B. La précision sur les forces d'oscillateur est de 7000 meV^2 . Quant à celle sur l'élargissement, elle vaut 1 meV . L'élargissement homogène est de 0.1 meV dans tous les cas, puisqu'il est très faible à basse température.

2.1.4 Photoluminescence à basse température

2.1.4.1 Résultats des expériences de photoluminescence à $T=5\text{K}$

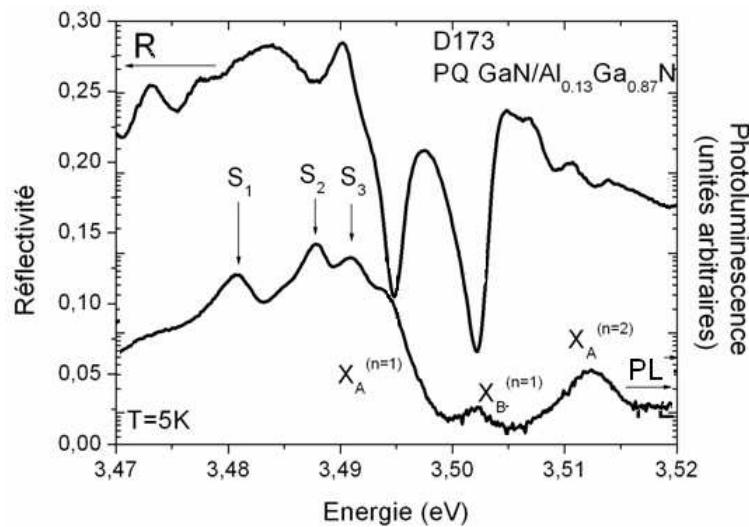


Fig.3.7 : Spectres de photoluminescence (PL) et de réflectivité (R) de l'échantillon D173 au voisinage de la raie d'émission de l'exciton A du GaN massif.

L'échantillon D173 a également été étudié en photoluminescence (de 5 à 300K). L'échantillon D173 est constitué de 8 puits quantiques de largeur 2.5 nm (confère tableau 2 du chapitre 2). La concentration d'aluminium dans la barrière est de 0.13. La croissance de ces puits a été effectuée à partir d'un substrat saphir suivi d'une couche de GaN de $3\mu\text{m}$ puis d'une couche de $\text{Al}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}\text{N}$ de $1\mu\text{m}$. La photoluminescence de l'échantillon D173 a été mesurée sur une large gamme d'énergie à $T=5\text{K}$, (confère spectre à 5K de la figure 3.8). On

peut y observer quatre types d'émission. L'émission de la barrière d' $\text{Al}_{0.13}\text{Ga}_{0.82}\text{N}$ à 3750 meV. A 90 meV en dessous de l'émission de la barrière, on trouve une réplique phonon de la barrière. Vient ensuite l'émission du puits quantique à 3550 meV, puis l'émission du GaN massif. Enfin, 90 meV en dessous de l'émission du GaN massif, on retrouve une réplique phonon du GaN massif.

On s'intéresse maintenant à la photoluminescence de l'échantillon D173 au voisinage de la transition $X_A^{(n=1)}$ du GaN massif, représentée sur la figure 3.7. On remarque que les excitons $X_A^{(n=1)}$ et $X_B^{(n=1)}$ sont situés à des énergies bien supérieures aux énergies des excitons de GaN non contraint. En effet, nous avons vu dans le premier chapitre que le gap de GaN était situé à environ 3500 meV avec une énergie de liaison de 24 meV. Ce qui place l'exciton A à 3478 meV dans le cas non contraint. Or celles-ci sont situées à 3495 meV (pour l'exciton $X_A^{(n=1)}$) et à 3502 meV (pour l'exciton $X_B^{(n=1)}$). L'origine de ce décalage réside dans la présence d'une contrainte résiduelle compressive. L'échantillon est soumis à une contrainte de valeur négative en raison de l'état de contrainte compressif de la couche de GaN. La théorie des bandes élaborée dans le premier chapitre nous permet d'évaluer cette contrainte. En se basant sur les valeurs des paramètres (potentiels de déformation, constantes d'élasticité, champs cristallin et spin-orbite) fournies par Chuang et al., Aoudé et al. ont tracé l'évolution de l'écart entre les énergies de excitons A et B en fonction de la contrainte. Une contrainte σ_{xx} de -7.8 kbar est déduite. D'autre part, à plus haute énergie, on observe un pic à 3513 meV. En utilisant le modèle hydrogénoïde pour décrire les états excités de l'exciton, on en déduit que celui-ci correspond à l'énergie de l'exciton $X_A^{(n=2)}$. Un pic noté S_1 , observé à 3481 meV, est attribué à la recombinaison de l'exciton sur un accepteur neutre $A^0X_A^{(n=1)}$. Un pic noté S_2 est observé à 3488 meV soit 6 meV en dessous du pic de $X_A^{(n=1)}$. Aoudé et al. [7,8] ont étudié la photoluminescence de GaN massif sur saphir à 4.5 K, et ont observé un pic 6 meV en dessous de l'énergie de $X_A^{(n=1)}$. Ils ont attribué ce pic à la transition $D^0X_A^{(n=1)}$, sa présence étant liée aux donneurs peu profonds dans le matériau. Enfin, un pic noté S_3 est observé à 3491 meV soit à 3 meV en dessous de l'énergie de l'exciton $X_A^{(n=1)}$. Ce pic est attribué à la recombinaison de l'exciton B piégé sur un donneur neutre ($D^0X_B^{(n=1)}$).

2.1.4.2 Evolution des spectres en fonction de la température

a. Emission du GaN massif

Dans la figure 3.8 sont reportés les spectres de photoluminescence de $T=5\text{K}$ à $T=300\text{K}$. On peut observer entre $T=90\text{K}$ et $T=250\text{K}$ les oscillations interférentielles dont la période est

sensiblement identique à celle observée sur les spectres de réflectivité à 5K. Si on s'intéresse au pic d'émission du GaN l'évolution de sa position en énergie en fonction de la température est reportée sur la figure 3.8 (b). Le comportement est bien reproduit avec une loi de Varshni et une loi de Vina. Les paramètres de ces deux lois sont indiqués dans le tableau 1. La variation en température du gap de GaN a déjà largement été étudiée. Bien que les mesures que l'on trouve dans la littérature suivent les mêmes tendances, les valeurs des paramètres d'ajustement restent très disparates. Ces paramètres sont extraits de mesures de photoluminescence, d'absorption optique ou encore d'ellipsométrie. Le paramètre E_{exc} dépend de la contrainte donc varie d'un échantillon à l'autre. Il n'est donc pas comparable. Le paramètre α varie entre 0.566 meV/K et 1.3meV/K [7-9].

Quant au paramètre β , il varie entre 738 et 1500K. La diversité de ces valeurs peut s'expliquer par le fait qu'à haute température, il devient plus difficile d'identifier précisément les transitions excitoniques. Pour ce qui concerne le modèle de Vina, le paramètre a_0 varie entre 57 et 110meV [7], tandis que le paramètre θ varie entre 300 et 405K [7]. Ces fluctuations s'expliquent de la même façon que pour le modèle de Varshni.

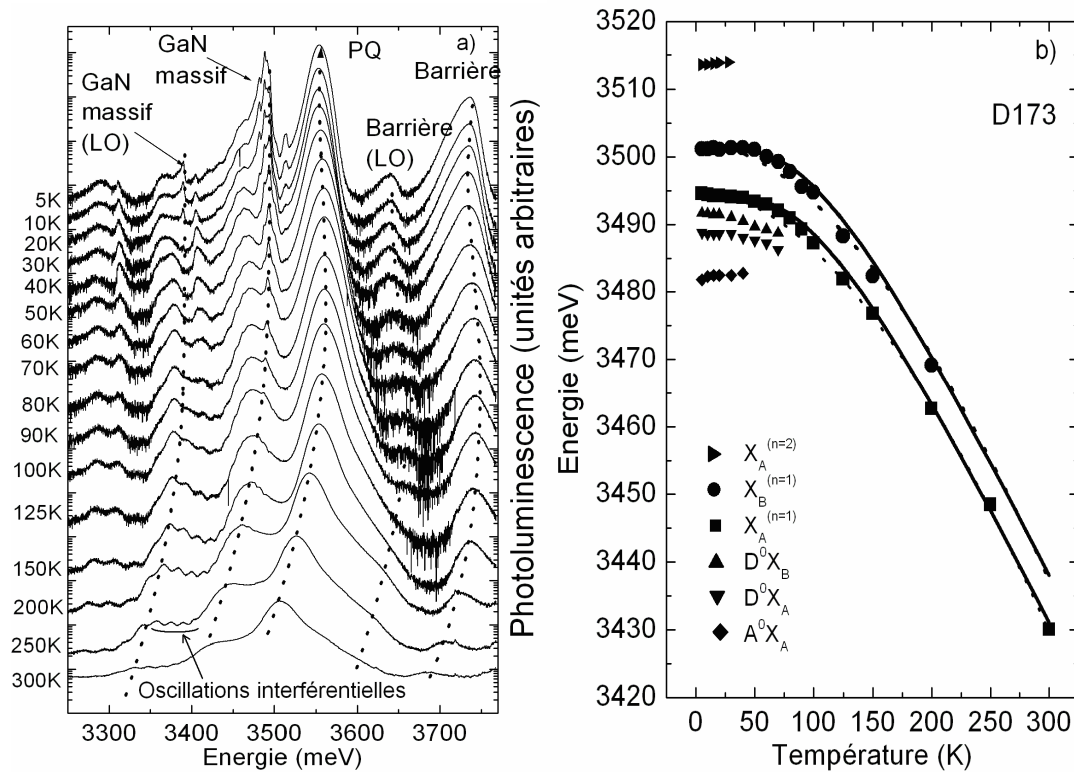


Fig.3.8 : (a) Spectres de photoluminescence en fonction de la température de l'échantillon D173. (b) Energies des excitons du GaN massif en fonction de la température de l'échantillon D173. Les traits continus représentent l'ajustement des mesures par une loi de Vina et les pointillés un ajustement par une loi de Varshni (courbe en trait plein).

	$E_{exc} (T \approx 0K)$ (meV)	a_0 (meV)	θ (K)	α (meV/K)	β (K)
$X_A^{(n=1)}$	3494 ± 5	57 ± 3	310 ± 10	0.87 ± 0.05	900 ± 10
$X_B^{(n=1)}$	3501 ± 5	57 ± 3	305 ± 10	0.87 ± 0.05	910 ± 10

Tableau 1 : Valeurs des paramètres d'ajustement par les lois de Varshni et de Vina.

b. Emission du puits quantique

Energie de transition et largeur à mi-hauteur du pic de photoluminescence

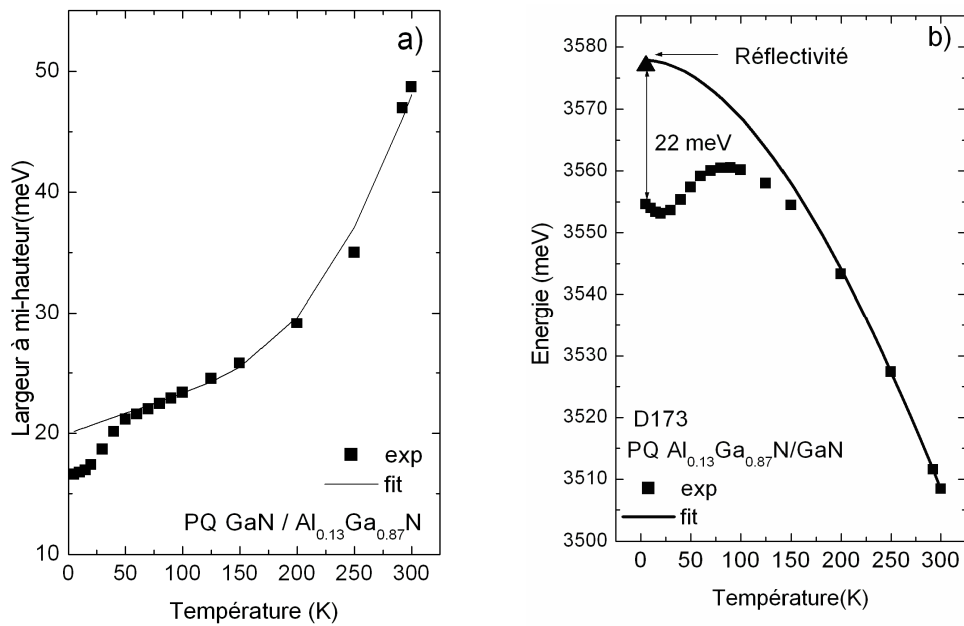


Fig.3. 9 : (a) Largeur à mi-hauteur du pic de PL en fonction de la température. (b) Energie du pic de PL du puits quantique en fonction de la température. La courbe en trait continu représente l'ajustement par une loi de Varshni.

On s'intéresse maintenant à l'émission du puits quantique en fonction de la température. La figure 3.9a montre l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température. L'ajustement des données expérimentales a été effectué en utilisant l'équation :

$$\gamma(T) = C + \gamma_{ph}T + \gamma_{LO}N_{LO}(T) \text{ avec } N_{LO}(T) = \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{k_B T}\right) - 1 \right)^{-1} \text{ indiquée dans la chapitre 2.}$$

C est associé à un alargissement inhomogène. On obtient alors $C=20$ meV, $\gamma_{ph}=3.487$ $\mu\text{eV/K}$, $\gamma_{LO}=600$ meV, et $E_{LO}=91$ meV. La figure 3.9 montre l'évolution de la position du pic d'émission du puits quantique ainsi que sa largeur à mi-hauteur en fonction de la température

de l'échantillon. Si l'évolution de l'énergie de transition présente, à partir de 100 K, un comportement similaire à celui que l'on observe sur le GaN massif, on constate que ce n'est pas le cas à basse température. L'énergie commence tout d'abord à diminuer, puis augmente jusqu'à 100K.

L'évolution de l'énergie en forme de S est caractéristique de la localisation des excitons sur des fluctuations de potentiel. L'évolution du pic de photoluminescence du puits quantique est bien reproduite par une loi de Varshni à partir de 150 K où l'on a affaire aux transitions liées aux excitons libres. Les paramètres de la loi de Varshni sont les mêmes que ceux qui décrivent l'évolution en température du pic d'émission de l'exciton $X_A^{(n=1)}$ du GaN massif. Grandjean et al. ont étudié un puits quantique de GaN/Al_{0.1}Ga_{0.9}N épitaxié sur saphir d'épaisseur 2 μm [10]. Cet échantillon est presque similaire à l'échantillon étudié dans ce travail. Les paramètres de Varshni sont 0.8 meV/K et 870 K. Ce qui est cohérent avec nos résultats. Le seul paramètre variable est l'énergie de l'exciton libre du puits quantique à basse température. Il correspond à la position de la signature excitonique du puits quantique à basse température présent dans le spectre de réflectivité. Le décalage de Stokes (Stokes shift) estimé à basse température à partir de la différence entre l'énergie mesurée en réflectivité et celle correspondant à l'émission vaut $22 \pm 2 \text{ meV}$. On notera que la largeur à mi-hauteur du pic de photoluminescence et l'énergie de localisation sont comparables. Ce qui indique que l'élargissement de la photoluminescence est principalement dû à la rugosité plutôt qu'à des inhomogénéités structurales. La rugosité d'interface traduit la variation de relief de l'interface car celle-ci n'est pas totalement lisse. A cause de la rugosité des interfaces des puits quantiques, il se forme des boîtes quantiques au niveau des défauts d'interface. Le centre de masse de la paire électron-trou est localisé par le défaut d'interface, si bien que l'on peut considérer la paire électron-trou comme un exciton confiné dans une boîte quantique. Les inhomogénéités structurales sont liées à des variations d'épaisseur.

Le comportement observé à basse température ($T < 150 \text{ K}$) peut être expliqué par une localisation des excitons dans le puits quantique. A très basse température ($T < 10 \text{ K}$) les excitons sont piégés dans des fluctuations aléatoires du potentiel. Ces excitons contribuent essentiellement à la photoluminescence car ils n'ont pas assez d'énergie thermique pour être activés. Une légère augmentation de la température (jusqu'à 25K) entraîne une migration des excitons vers des minima locaux du potentiel. Ce qui induit une diminution de l'énergie d'émission. Lorsque la température augmente encore (jusqu'à 100K), cela permet à ces excitons de sortir de ces pièges. Il en résulte une augmentation de l'énergie d'émission. Au-delà de 150K, les excitons ne sont plus localisés et l'évolution de leur énergie se comporte

comme l'énergie de la bande interdite du GaN massif régie par une loi de Varshni. Ces fluctuations de potentiel proviennent de l'interface GaN/AlGaIn. Ces désordres sont causés par des fluctuations de composition du matériau et/ou de légères fluctuations de la largeur du puits. Ils peuvent également être causés par une contrainte résiduelle induisant une distribution inhomogène du champ électrique qui contribue à la fluctuation de l'énergie de confinement des excitons. C'est surtout la localisation des trous dont la fonction d'onde est plus piquée, qui joue un rôle important dans la mesure où la fonction d'onde des électrons, plus étendue, est peu influencée par des fluctuations du potentiel. La figure 3.10 illustre le phénomène de localisation des excitons à basse température.

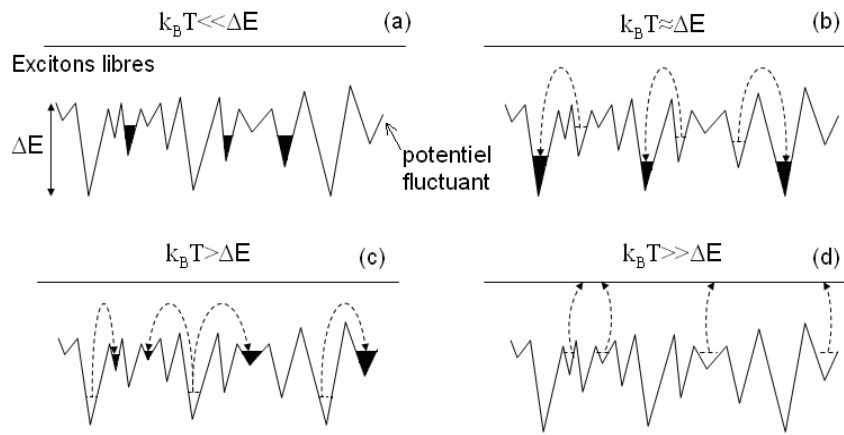


Fig. 3.10 : Représentation schématique de l'occupation des états localisés à différentes températures [11].

Intensité intégrée du pic de photoluminescence

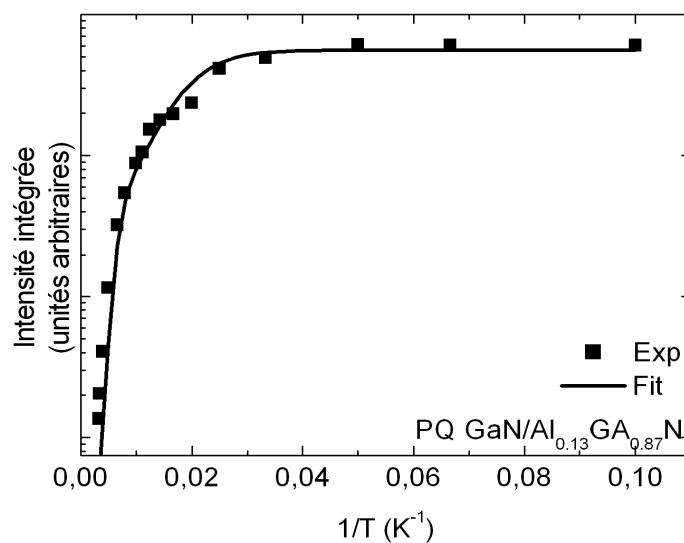


Fig. 3.11 : Intensité intégrée du pic de photoluminescence du puits quantique en fonction de la température. La courbe en trait continu correspond à l'ajustement par l'équation 2.35.

Dans la figure 3.11, nous avons représenté la variation de l'intensité intégrée de la luminescence en fonction de la température dans une échelle semi-log. La représentation du logarithme de l'intensité en fonction de l'inverse de la température (Arrhenius plot), permet la détermination des énergies d'activation. Il est impossible d'ajuster les mesures avec une équation impliquant un seul chemin de recombinaison mais l'utilisation d'une deuxième énergie d'activation améliore l'ajustement des résultats. Le meilleur ajustement des données expérimentales est obtenu pour $E_A=117\text{meV}$ et $E_B=18\text{ meV}$. La valeur de l'énergie d'activation de 18 meV est cohérente avec l'énergie de localisation de 22 meV qui a été mesurée sur la figure 3.11 et qui reflète le dépiégeage des excitons des états localisés. L'énergie d'activation de 117 meV correspond à l'énergie qu'il faut fournir aux porteurs pour qu'ils sortent du puits. Les paramètres sont également cohérents avec ceux des travaux de Grandjean et al. [10].

2.2 Echantillons élaborés sur substrat silicium

2.2.1 Echantillon A466

2.2.1.1 Photoluminescence à $T=5\text{K}$

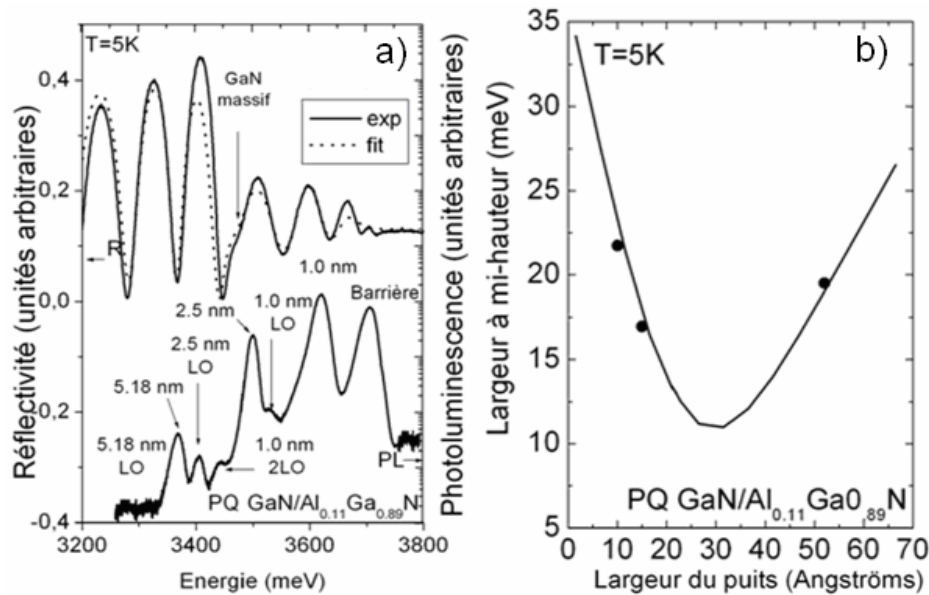


Fig.3.12 : (a) Spectres de photoluminescence et de réflectivité de l'échantillon A466 à $T=5\text{K}$. (b) Largeur à mi-hauteur du pic excitonique en fonction de la largeur du puits quantique la ligne continue est un guide pour les yeux.

L'échantillon A466 est constitué de 4 puits quantiques différents de largeur 1.0, 2.5, 5.2 et 7.2 nm (confère structure en annexe). Ils ont été épitaxiés sur un substrat de silicium (111), suivi d'une couche d'AlN de 250 nm, d'une couche de GaN de 250 nm et d'une seconde

couche d'AlN de 250 nm et enfin d'une couche épaisse d' $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.79}\text{N}$ de 1.5 μm . La concentration d'aluminium dans la barrière est 0.11.

Bien que l'échantillon présente 4 puits d'épaisseurs différentes, aucune signature excitonique relative à ces derniers n'est observée sur le spectre de réflectivité de la figure 3.12a et ce même à basse température. Contrairement aux échantillons précédents, il n'existe pas de puits présentant les mêmes caractéristiques (largeurs de puits, composition d'alliage). Les puits qui auraient pu être détectés sont les puits fins dans la mesure où la force d'oscillateur diminue drastiquement avec l'augmentation de la largeur du puits. En revanche on observe la signature excitonique relative au GaN massif. L'ajustement avec un modèle inhomogène, permet de reproduire correctement le spectre de réflectivité et d'extraire les paramètres de l'exciton du GaN massif : une énergie de résonance $E_0 = 3480\text{meV}$, un élargissement inhomogène de 30 meV et une force d'oscillateur de 30000 meV². Les excitons des puits sont bien détectés en photoluminescence sauf pour le puits de 7.2 nm. La figure 3.12a représente le spectre de luminescence de l'échantillon à T=5K. A 3708meV on observe l'émission de la barrière et du buffer de $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ avec une largeur à mi-hauteur de 24meV. A 3622 meV, on observe l'émission du puits quantique de 10 Å. La largeur à mi-hauteur du pic est de 22 meV. On trouve ses répliques phonon 1LO à 3.531 eV et 2LO à 3.445eV. L'émission du puits de 25 Å est située à 3.5eV avec une largeur à mi-hauteur de 14meV. Sa réplique phonon 1 LO à 3.408 eV. Enfin, à 3370 meV, on trouve l'émission du puits quantique de 52 Å à 3370 meV avec une largeur à mi-hauteur de 19 meV. A 3279 meV, on observe un pic dont l'intensité est très faible. Nous discuterons plus tard de l'attribution de ce pic. La figure 3.12b illustre l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la largeur du puits quantique. Elle montre que l'élargissement du pic de photoluminescence présente un comportement parabolique en fonction de la largeur du puits.

F. Natali et al. proposent une interprétation de l'évolution de l'élargissement en fonction de la largeur du puits [12]. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, l'énergie de confinement de l'exciton peut s'écrire comme suit : $E(x,L)=E_g(\text{GaN})+E_c(x,L)-q\alpha xL$. avec $E_c(x,L)=E_e(x,L)-E_h(x,L)$. Le terme $q\alpha xL$ correspond au dénivelé induit par le champ électrique. Une variation de l'énergie de confinement des porteurs provient non seulement de la variation d'épaisseur mais aussi de composition de la barrière et de la contrainte.

$$\Delta E^2 = \Delta_0^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)^2 \Delta_L^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)^2 \Delta_x^2 \quad (3.18)$$

$$\Delta E^2 = \Delta_0^2 + \left(\frac{\partial E_c}{\partial L} - q\alpha x \right)^2 \Delta_L^2 + \left(\frac{\partial E_c}{\partial x} - q\alpha L \right)^2 \Delta_x^2 \quad (3.19)$$

Le terme Δ_0 est associé à une variation de l'énergie de l'exciton due à la contrainte. Il existe une épaisseur L_0 de puits pour laquelle quelque soit la composition de la barrière, la différence E_c , entre l'énergie de confinement des électrons et des trous, ne change pas. Par conséquent $(\partial E_c / \partial x)_{L=L_0} = 0$ et $(\partial E / \partial x)_{L=L_0} = q\alpha L_0$. Ceci a été montré dans le premier chapitre par le calcul. Comme on travaille autour de cette épaisseur L_0 , on peut considérer que $\partial E_c / \partial x \approx 0$ soit $\partial E / \partial x \approx q\alpha L$. Pour $L > L_0$, cette condition est vérifiée et :

$$\Delta E^2 = \Delta_0^2 + \left(\frac{\partial E_c}{\partial L} - q\alpha x \right)^2 \Delta_L^2 + q^2 \alpha^2 L^2 \Delta_x^2 \quad (3.20)$$

Au-delà de la largeur L_0 , la différence E_c entre l'énergie de confinement des électrons et celle des trous devient peu sensible à la variation d'épaisseur et l'énergie de transition de l'exciton varie quasiment de manière linéaire en fonction de l'épaisseur du puits quantique. Par conséquent, pour $L > L_0$, $\partial E_c / \partial L \approx 0$. Finalement, on peut écrire :

$$\Delta E^2 = \Delta_0^2 + q^2 \alpha^2 x^2 \Delta_L^2 + (q\alpha L)^2 \Delta_x^2 \quad (3.21)$$

Cette théorie ne peut cependant pas être appliquée à l'échantillon A466 dans la mesure où nous ne disposons pas d'un nombre suffisant de points expérimentaux. Nous l'appliquerons par la suite à un autre échantillon.

2.2.1.2 Etude en fonction de la puissance d'excitation

Les spectres de photoluminescence ont été mesurés sous une excitation de 0.05 à 50 μW à la température de $T=10\text{ K}$. Le déplacement du pic de photoluminescence vers les hautes énergies avec l'augmentation de la puissance d'excitation est en général interprété comme la conséquence de deux phénomènes [13]: (i) Un remplissage progressif des états localisés dû à des fluctuations d'épaisseurs ou de composition ; (ii) un écrantage du champ électrique interne se traduisant par une diminution de l'effet Stark. D'après la figure 3.13, pour des faibles épaisseurs de puits, la position des énergies de transition varie peu avec la puissance d'excitation contrairement aux puits larges. Ce résultat montre que le phénomène responsable du décalage en énergie du pic de photoluminescence est plutôt attribué à un écrantage du champ électrique interne. Ainsi l'énergie du pic de photoluminescence des puits larges se rapproche de celle d'un puits carré. L'effet du champ électrique n'est perceptible que pour des épaisseurs de puits importantes (ici 5.2 nm). Pour le puits de 5.2 nm, on observe un

décalage de 30meV entre la position du pic de photoluminescence correspondant à la puissance d'excitation minimale et celle correspondant à la puissance d'excitation maximale.

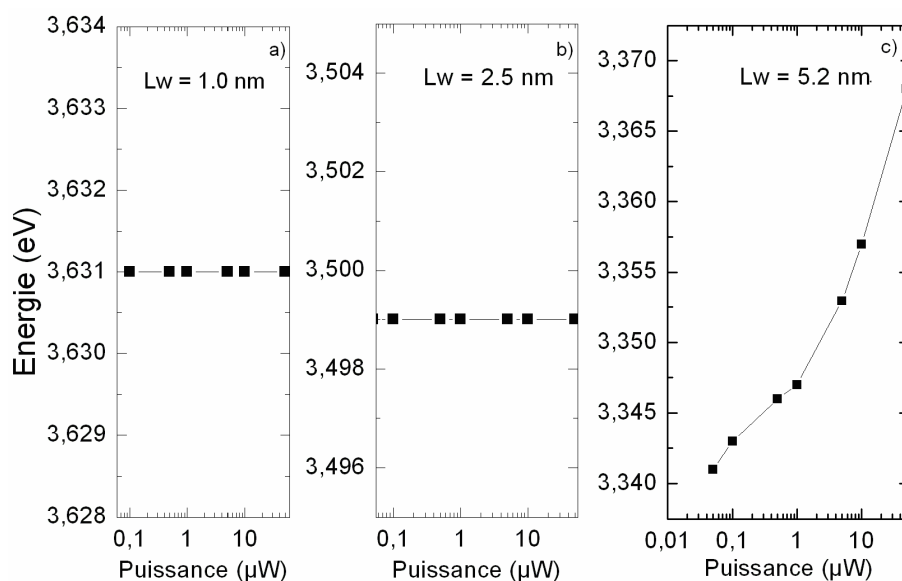


Fig. 3.13 : Evolution de l'énergie de la transition excitonique en fonction de la puissance d'excitation pour différentes largeurs de puits.

2.2.1.3 Evolution en fonction de la température

Est représentée sur la figure 3.14a l'évolution de la position des pics de photoluminescence en fonction de la température. On notera que le suivi du pic de photoluminescence associé au puits quantique de 5.2 nm est assez difficile. L'intensité de ce pic diminue très rapidement avec la température et disparaît très vite dans le bruit de fond. C'est pourquoi nous avons choisi de ne représenter ni la largeur à mi-hauteur, ni l'intensité intégrée de ce pic. Dans le cas du puits de 1.0 nm, l'ajustement des énergies de transition permet d'obtenir la loi de Varshni suivante : $E(T) = 3660 - 0.87 \cdot T^2 / (T + 800)$ en meV. Une énergie de localisation relativement importante de 29 ± 4 meV à $T = 10$ K est déduite. Ceci est en accord avec les résultats de Leroux et al. [14]. L'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température suit également le même comportement que l'échantillon D173 avec un plateau encore plus marqué entre 50 et 150 K. L'intensité intégrée de la photoluminescence a été ajustée selon un modèle comportant deux chemins de recombinaison possibles. Le résultat de l'ajustement de l'intensité intégrée en énergie en fonction de la température donne une énergie d'activation de l'ordre de $22 \text{ meV} \pm 3 \text{ meV}$. Ce qui est conforme au décalage de Stokes déduit en utilisant la loi de Varshni. Pour le puits de 2.5 nm, l'ajustement des énergies de transition avec la loi de Varshni suivante : $E(T) = 3526 - 0.87 \cdot T^2 / (T + 800)$ en meV conduit à une énergie de localisation de $17 \text{ meV} \pm 3 \text{ meV}$ comparable à celle déduite de l'ajustement de l'intensité

intégrée en fonction de la température (12 ± 3 meV). Enfin, pour le puits de 5.2 nm, l'ajustement des énergies de transition permet d'obtenir la loi de Varshni suivante : $E(T) = 3370 - 0.89 \cdot T^2 / (T + 780)$ en meV. Ce qui permet de déduire une énergie de localisation de 17 meV avec une précision de ± 4 meV.

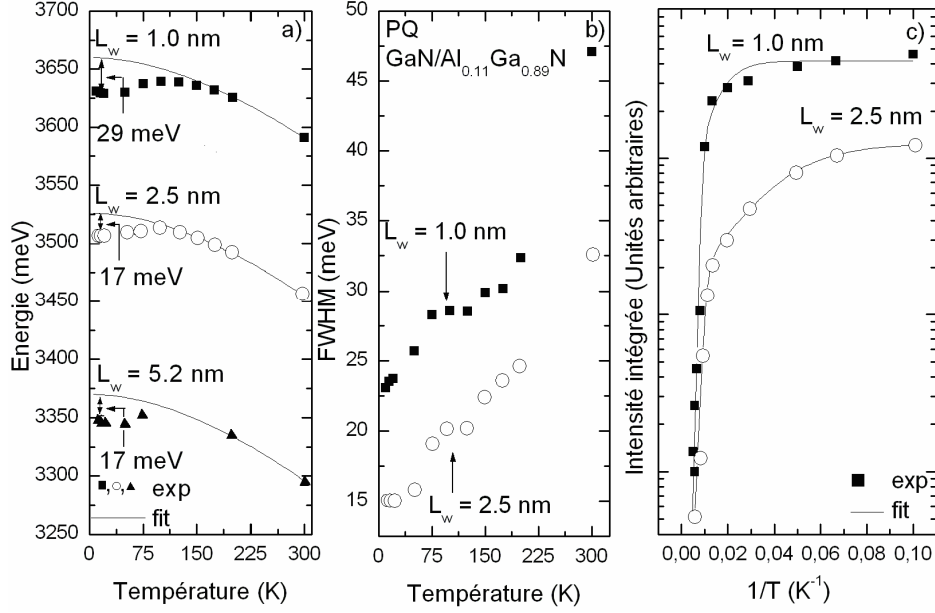


Fig. 3.14: Evolution des différents paramètres du pic de photoluminescence en fonction de la température ((a) : position du maximum du pic de photoluminescence ; (b) : largeur à mi-hauteur ; (c) : intensité intégrée). Les traits continus correspondent à l'ajustement des mesures expérimentales.

Il est intéressant de comparer le comportement de la photoluminescence sur un échantillon élaboré sur silicium et un échantillon élaboré sur saphir.

Rappelons la relation (2.62) du chapitre 2, entre le temps de déclin de la photoluminescence et son intensité :

$$\frac{I(T)}{I_0} = \eta(T) = \frac{\tau_{PL}(T)}{\tau_R(T)} \quad (3.22)$$

Avec I_0 l'intensité de photoluminescence à $T=0$ K

$$\text{Soit } I(T) = \frac{\tau_{NR}(T)I_0}{\tau_R(T) + \tau_{NR}(T)} \quad (3.23)$$

Dans la suite, nous les quantités relatives à l'échantillon D173 seront indiquées par l'exposant (D173), il en sera de même pour l'échantillon A466.

$$\frac{I^{(D173)}(T)}{I^{(A466)}(T)} = \frac{\tau_{NR}^{(D173)}(T)I_0^{(D173)}}{\tau_R^{(D173)}(T) + \tau_{NR}^{(D173)}(T)} \frac{\tau_R^{(A466)}(T) + \tau_{NR}^{(A466)}(T)}{\tau_{NR}^{(A466)}(T)I_0^{(A466)}} \quad (3.24)$$

Après factorisation :

$$\frac{I^{(D173)}(T)}{I^{(A466)}(T)} = \frac{I_0^{(D173)} \tau_{NR}^{(D173)}(T) \tau_R^{(A466)}(T) 1 + \tau_{NR}^{(A466)}(T) / \tau_{NR}^{(A466)}(T)}{I_0^{(A466)} \tau_{NR}^{(A466)}(T) \tau_R^{(D173)}(T) 1 + \tau_{NR}^{(D173)}(T) / \tau_{NR}^{(D173)}(T)} \quad (3.25)$$

Or, par définition, quel que soit l'échantillon :

$$\frac{1}{\tau_{PL}(T)} = \frac{1}{\tau_R(T)} + \frac{1}{\tau_{NR}(T)} \quad (3.26)$$

A haute température, on sait que les processus prépondérants sont les processus non-radiatifs.

Ce qui implique $\tau_{PL}(T) = \tau_{NR}(T)$, soit $\tau_R(T) \gg \tau_{NR}(T)$. Cette hypothèse permet de simplifier

l'équation (4) :

$$\frac{I^{(D173)}(T)}{I^{(A466)}(T)} \approx \frac{I_0^{(D173)} \tau_{NR}^{(D173)}(T) \tau_R^{(A466)}(T)}{I_0^{(A466)} \tau_{NR}^{(A466)}(T) \tau_R^{(D173)}(T)} \quad (3.27)$$

D'autre part, on suppose que les temps radiatifs, essentiellement dépendants de la force d'oscillateur, peuvent être considérés comme identiques lorsque les puits quantiques auxquels on s'intéresse sont les mêmes :

$$\frac{I^{(D173)}(T)}{I^{(A466)}(T)} \approx \frac{I_0^{(D173)} \tau_{NR}^{(D173)}(T)}{I_0^{(A466)} \tau_{NR}^{(A466)}(T)} \quad (3.28)$$

L'échantillon D173 contient 7 puits de 2.5 nm de large, tandis que l'échantillon A466 n'en contient qu'un seul. Soit I_n l'intensité intégrée de photoluminescence d'un échantillon constitué de n puits. Si l'on suppose que $I_n = nI_1$, alors l'expression (3.28) demeure toujours valable.

Par conséquent :

$$\frac{\tau_{NR}^{(D173)}(T)}{\tau_{NR}^{(A466)}(T)} \approx \frac{I_0^{(A466)} I^{(D173)}(T)}{I_0^{(D173)} I^{(A466)}(T)} \quad (8)$$

Le rapport $\tau_{NR}^{(D173)} / \tau_{NR}^{(A466)}$ reflète à température ambiante, l'inverse du rapport des taux de dislocations des échantillons. A haute température, le dépiégeage des excitons localisés induit une mobilité importante de ces derniers qui deviennent alors très sensibles à la densité de dislocations. Ainsi, plus la densité de dislocations est importante, plus les recombinaisons non radiatives sont efficaces et plus τ_{NR} diminue.

A T=5K et 300K, l'analyse de l'intensité intégrée des spectres pour les puits de 2.5 nm fournit

les rapports suivants : $\frac{I^{(A466)}(5K)}{I^{(D173)}(5K)} = \frac{1}{1.2}$ et $\frac{I^{(D173)}(300K)}{I^{(A466)}(300K)} = 6$

Ainsi, le rapport $\frac{\tau_{NR}^{(D173)}(300K)}{\tau_{NR}^{(A466)}(300K)} = 5$

Ce résultat est en accord avec le fait que la densité de dislocations de l'échantillon A466 (substrat Si) est d'un ordre de grandeur plus grand que dans l'échantillon D173 (substrat saphir) : typiquement 2.10^9 cm^{-2} par rapport à 2.10^8 cm^{-2} .

2.2.2 Echantillon A401

2.2.2.1 Réflectivité en angle à T=5K

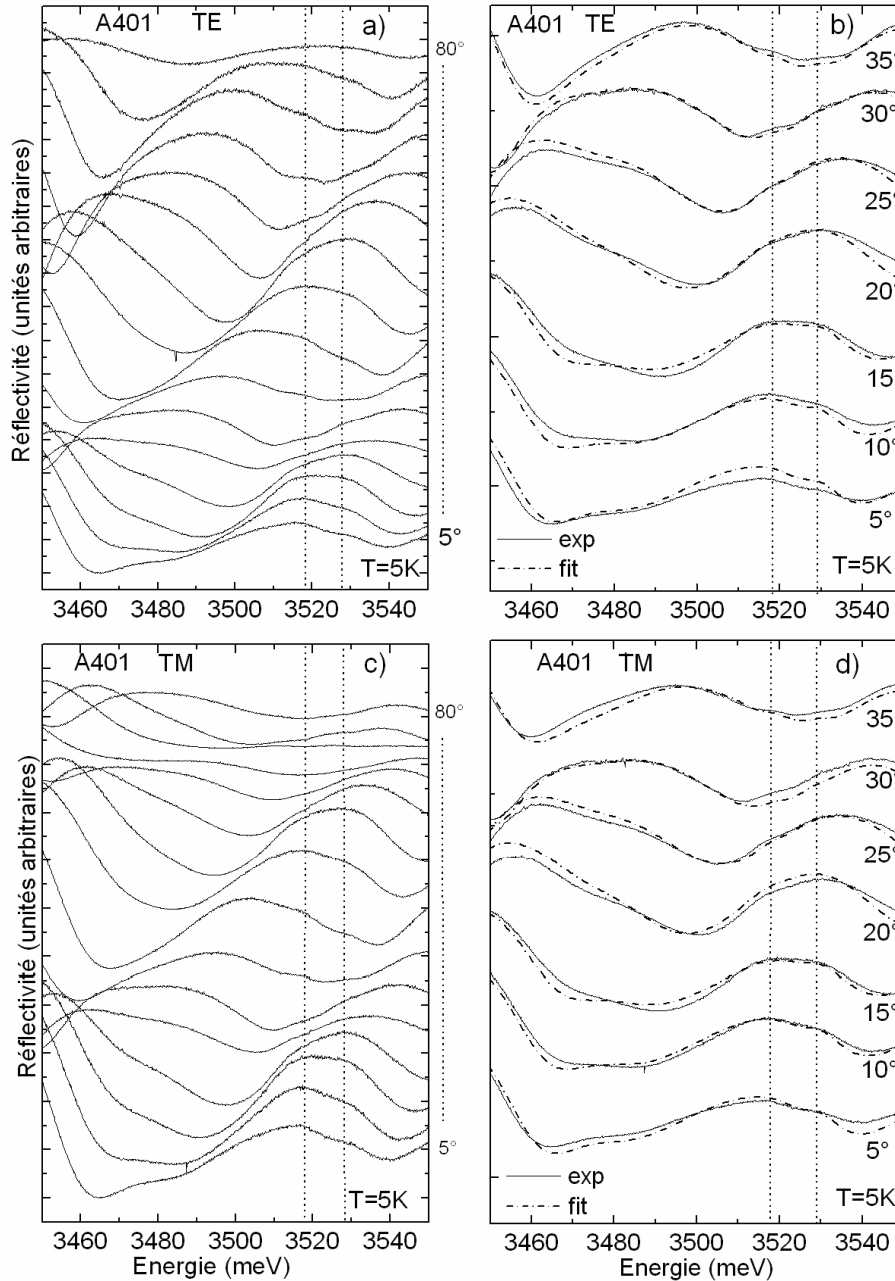


Fig. 3.15 : Réflectivité en angle de l'échantillon A401 à T=5 K ((a) et (b) : configuration TE ; (c) et (d) : configuration TM). Les traits en pointillés correspondent à l'ajustement des données à l'aide du modèle des matrices de transfert.

L'échantillon A401 est constitué de 6 puits quantiques de largeur 2.5 nm. Ils ont été épitaxiés sur un substrat de silicium (111), suivi d'une couche d'AlN de 250 nm, d'une couche de GaN de 250 nm et d'une seconde couche d'AlN de 250 nm et enfin d'une couche épaisse d' $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.79}\text{N}$ de 1.5 μm . La concentration d'aluminium dans la barrière est 0.08. La figure 3.15 représente l'évolution des spectres de réflectivité de l'échantillon A401 mesurés à $T=5\text{ K}$ en fonction de l'angle d'incidence.

2.2.2.2 Photoluminescence à $T=5\text{K}$

La figure 3.16 représente les spectres de PL et de réflectivité à $T=5\text{K}$ sur l'échantillon A401.

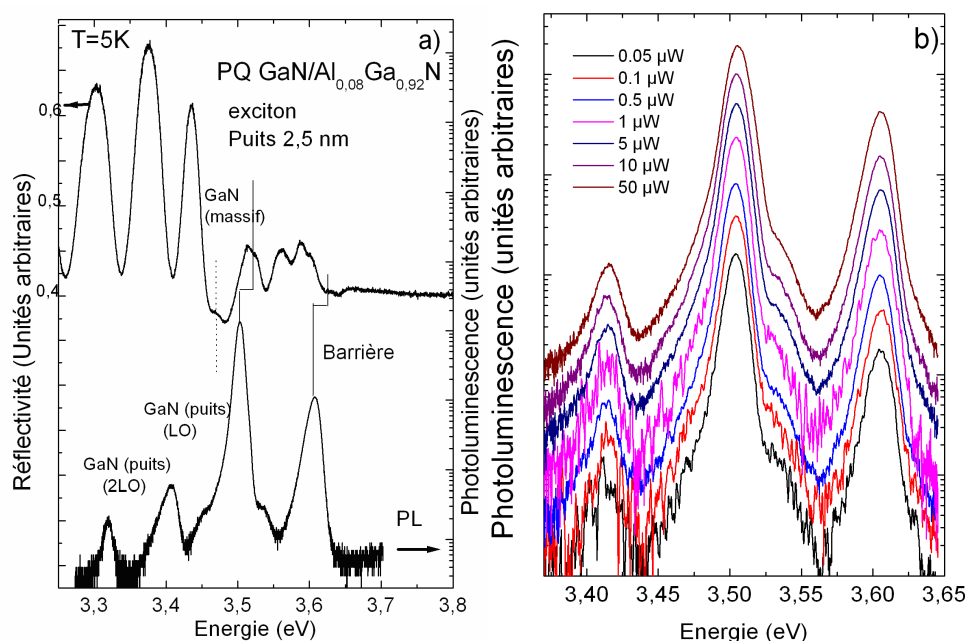


Fig.3.16 : (a) Spectres de réflectivité et de photoluminescence de l'échantillon A401 à $T=5\text{K}$. (b) Spectres de photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation.

On observe tout d'abord l'émission de la barrière/buffer à 3610 meV avec une largeur à mi-hauteur de 12 meV. A plus basse énergie a lieu l'émission du puits à 3507meV avec une largeur à mi-hauteur de 14 meV. Vient ensuite sa réplique phonon à 3417meV avec une largeur à mi-hauteur de 13 meV. L'attribution de ce dernier pic est confortée par la comparaison de spectres temporels de photoluminescence mesurés au niveau de la réplique phonon et du pic d'émission des puits (confère chapitre 4). Enfin, notons un léger épaulement du spectre vers 3530 meV. Cet épaulement pourrait provenir des excitons libres du puits quantique. Plus la puissance d'excitation augmente, plus l'épaulement devient important. Contrairement au spectre de réflectivité, l'émission du puits quantique ne présente qu'un seul

pic. Cela vient du fait que la largeur à mi-hauteur du pic est bien plus importante que l'écart d'énergie séparant les deux transitions déduit de l'ajustement des spectres de réflectivité.

Natali et al. [15] ont observé deux pics de photoluminescence séparés de 12 meV pour des puits de GaN/AlGaIn. Ils ont attribué ces deux pics à des fluctuations d'épaisseur. A faible excitation ce sont surtout les puits larges qui contribuent à la photoluminescence. Les excitons sont préférentiellement localisés dans des potentiels correspondant à des puits plus larges. Lorsque la puissance d'excitation augmente, les états occupés par les électrons et les trous dans les puits larges approchent de la saturation. Lorsque la puissance d'excitation augmente, les porteurs viennent remplir des potentiels correspondant à des puits plus fins, ce qui entraîne une augmentation de l'intensité de photoluminescence de ces derniers. Ce phénomène est accentué par le fait que les puits plus fins possèdent une force d'oscillateur plus élevée. Des expériences de photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation ont été menées sur l'échantillon A401 comme nous pouvons le voir sur la figure 3.16b. Comme l'émission du puits quantique ne présente qu'un seul pic, il est difficile d'exploiter les spectres à la lumière des travaux de Natali et al.. Nous pouvons toutefois remarquer que l'énergie de l'exciton reste indépendante de la puissance d'excitation, comme nous l'avons déjà observé sur l'échantillon A466. On en déduit que l'effet d'écrantage du champ électrique est négligeable. Si on revient à l'échantillon A401, rappelons que la largeur du puits est de 2.5 nm et la composition d'aluminium est de 0.08. Or pour ces caractéristiques, la théorie prédit que les excitons A et B possèdent des énergies bien distinctes. Si l'on suppose que les deux signaux de réflectivité sont le résultat de fluctuations d'épaisseur, alors on devrait observer quatre signaux excitoniques au lieu de deux : deux relatifs à l'exciton A et deux autres relatifs à l'exciton B, ce qui n'est pas le cas.

2.2.2.3 Evolution de la photoluminescence en fonction de la température

Si on compare les résultats de l'échantillon A401 avec ceux de l'échantillon D173, on constate que l'intensité de la photoluminescence décroît assez rapidement à mesure que la température augmente. Si bien qu'à haute température, il devient assez délicat de pointer l'émission du puits. Cette rapide dégradation du spectre témoigne d'une qualité inférieure de l'échantillon A401 par rapport à celle de l'échantillon D173. D'après la figure 3.17a, à haute température, l'évolution de l'énergie de transition suit la loi de Varshni suivante : $E(T) = 3517 - 0.9 \cdot T^2 / (T + 1400)$ en meV. Les paramètres de Varshni diffèrent légèrement de ceux qui ont été obtenus sur l'échantillon D173 et une énergie de localisation est de $11 \text{ meV} \pm 4 \text{ meV}$. On

remarque encore une fois que l'énergie de localisation et la largeur à mi-hauteur à basse température sont voisines.

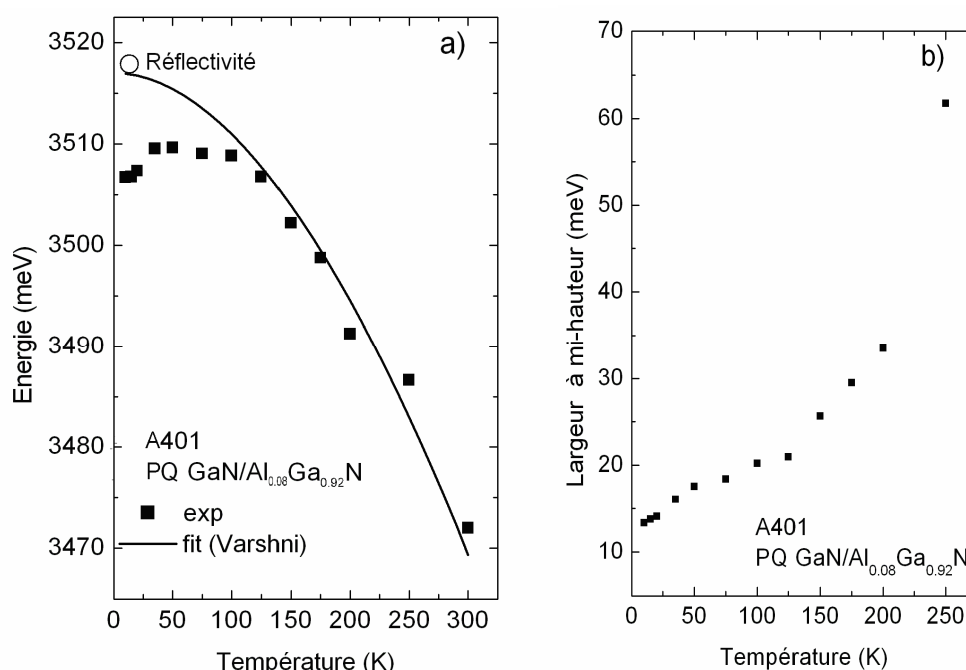


Fig. 3.17 : (a) Emission des puits de l'échantillon A401 en fonction de la température ; (b) Largeur à mi-hauteur du pic d'émission en fonction de la température.

2.2.3 Échantillon A468

L'échantillon A468 est constitué de 6 puits quantiques dont la composition de la barrière est de 0.16. Les 6 puits qui le composent sont de largeur 1.0 nm, 1.5 nm, 2.5 nm, 4.0 nm, 6.0 nm et 8.0 nm. Ils ont été épitaxiés sur un substrat de silicium (111), suivi d'une couche d'AlN de 250 nm, d'une couche de GaN de 250 nm et d'une seconde couche d'AlN de 250 nm et enfin d'une couche épaisseur d'Al_{0.11}Ga_{0.79}N de 1.6 μ m. Comme pour l'échantillon A466, le spectre de réflectivité ne présente aucun signal excitonique relatif à un des puits quantiques. Il n'apporte aucune nouvelle information mis à part les paramètres du GaN massif (toujours observé comme sur l'échantillon A466) qui restent identiques à ceux du GaN de l'échantillon A466.

2.2.3.1 Photoluminescence à T=5K

La figure 3.18.a représente le spectre de photoluminescence de l'échantillon A468 mesuré à T=5K. A 3169 meV, on observe la réplique phonon du puits de 6.0 nm dont le pic d'émission se situe à 3256 meV. Sa largeur à mi-hauteur est de 37.5 meV. Puis à 3355 meV, on retrouve

l'émission du puits quantique de 4.0 nm. Sa largeur à mi-hauteur est de 19.4 meV. Vient ensuite, à 3419 meV, la réplique phonon du puits de 2.5 nm dont l'énergie est située à 3508 meV. Sa largeur à mi-hauteur est de 21.4 meV. A plus haute énergie, on observe l'émission du puits quantique de 1.5 nm à 3603 meV (une largeur à mi-hauteur de 32 meV). Enfin, 3698 meV, on retrouve l'émission du puits quantique de 1.0 nm (la largeur à mi-hauteur est de 43.5 meV). Les énergies de transition sont cohérentes avec celles trouvées par Leroux et al. [3] qui ont étudié le même échantillon. Nous avons par la suite étudié l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic de photoluminescence en fonction de l'épaisseur du puits. Les mesures ont été ajustées selon le modèle développé dans la référence [12], comme nous pouvons le constater sur la figure 3.18.b. L'ajustement des mesures expérimentales donne $\Delta_0=3.16$ meV, $\Delta_L=2\text{\AA}$ et $\Delta_x=0.025$.

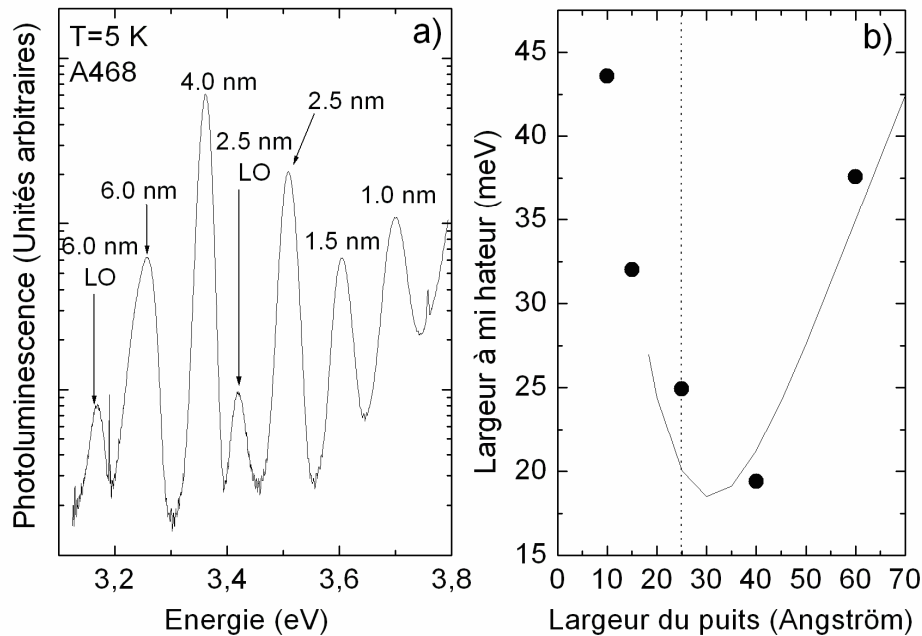


Fig. 3.18 : (a) Photoluminescence de l'échantillon A468 à $T=5\text{K}$. (b) Largeur à mi-hauteur en fonction de la largeur du puits.

2.2.3.2 Evolution en fonction de la puissance

La figure 3.19 représente l'évolution du spectre de photoluminescence de l'échantillon A468 en fonction de la puissance d'excitation. Comme sur l'échantillon A466, on constate que pour les puits quantiques fins, l'énergie de transition des excitons est indépendante de la puissance d'excitation. Ainsi la position des pics correspondants aux puits de 1.0, 1.2, 2.5 et 4.0 nm n'évolue quasiment pas tandis que celle du puits de 6.0 nm passe de 3160 à 3250 meV lorsque la quantité $\log(I/I_0)$ passe de 0 à 3. Pour l'intensité d'excitation maximale, le pic d'émission

de ce puits vient se superposer à celui correspondant à la réplique phonon de l'émission du puits quantique de 4.0 nm qui ne s'est quasiment pas déplacé. Le déplacement du pic de photoluminescence avec la puissance d'excitation est essentiellement dû à l'écrantage du champ électrique par les photoporteurs. D'autre part, à très faible excitation, on remarque la présence de deux pics au voisinage de l'émission du puits quantique de 1.5 nm. Ces deux pics sont espacés de 30 meV. On remarque également un épaulement du spectre de photoluminescence au voisinage de l'émission du puits quantique de 6.0 nm. L'évaluation de l'énergie qui sépare le maximum du pic d'émission du puits de 6.0 nm et l'épaulement reste difficile à déterminer mais se situe autour de 30 meV. Lorsque la puissance d'excitation augmente, l'épaulement disparaît. Ces deux observations pourraient être expliquées par la présence de fluctuations de largeur de puits comme Natali et al. l'ont rapporté à propos de leurs échantillons. Lorsque la puissance d'excitation augmente, les états associés aux puits larges deviennent saturés car le temps de vie radiatif est plus long. Les porteurs viennent alors remplir les niveaux associés aux puits fins et l'intensité du pic associé augmente si bien que l'on ne distingue plus l'émission associée aux puits plus larges.

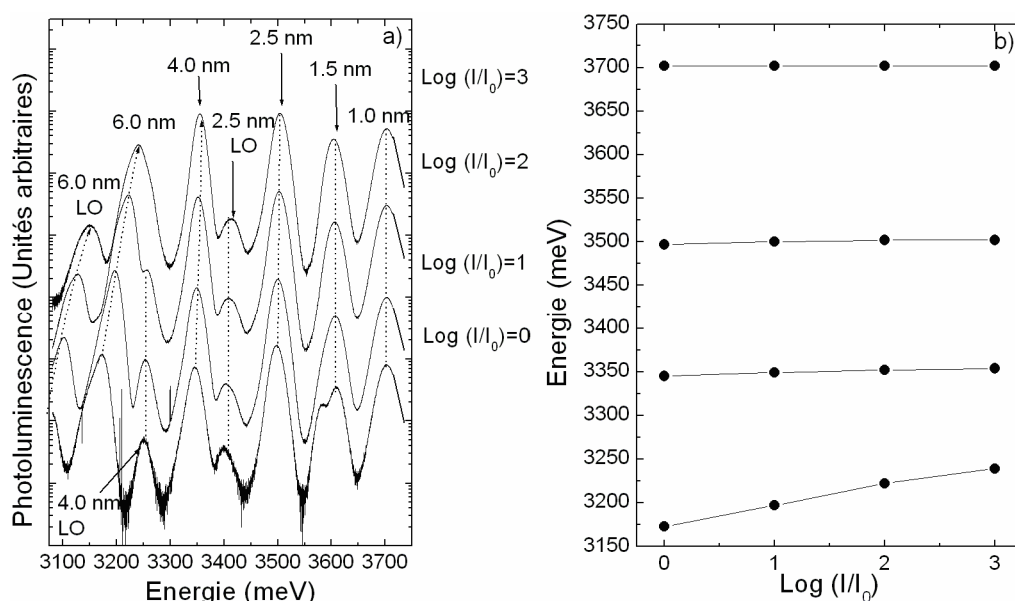


Fig. 3.19 : (a) Spectre de photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation ; (b) énergie de transition des puits quantiques en fonction de la puissance d'excitation.

2.2.3.3 Photoluminescence de l'échantillon A468 en fonction de la température

La figure 3.20 représente l'évolution du spectre de photoluminescence en fonction de la température. Nous avons mesuré les spectres sous excitation maximale (i.e. $\text{log}(I/I_0)=3$). Bien que l'émission du puits le plus large diminue très rapidement en fonction de la température,

une puissance d'excitation importante permet d'observer l'émission du puits jusqu'à des températures assez élevées. D'autre part, nous avons constaté dans le paragraphe précédent que la puissance d'excitation n'avait aucune incidence sur les énergies des transitions des quatre premiers puits quantiques.

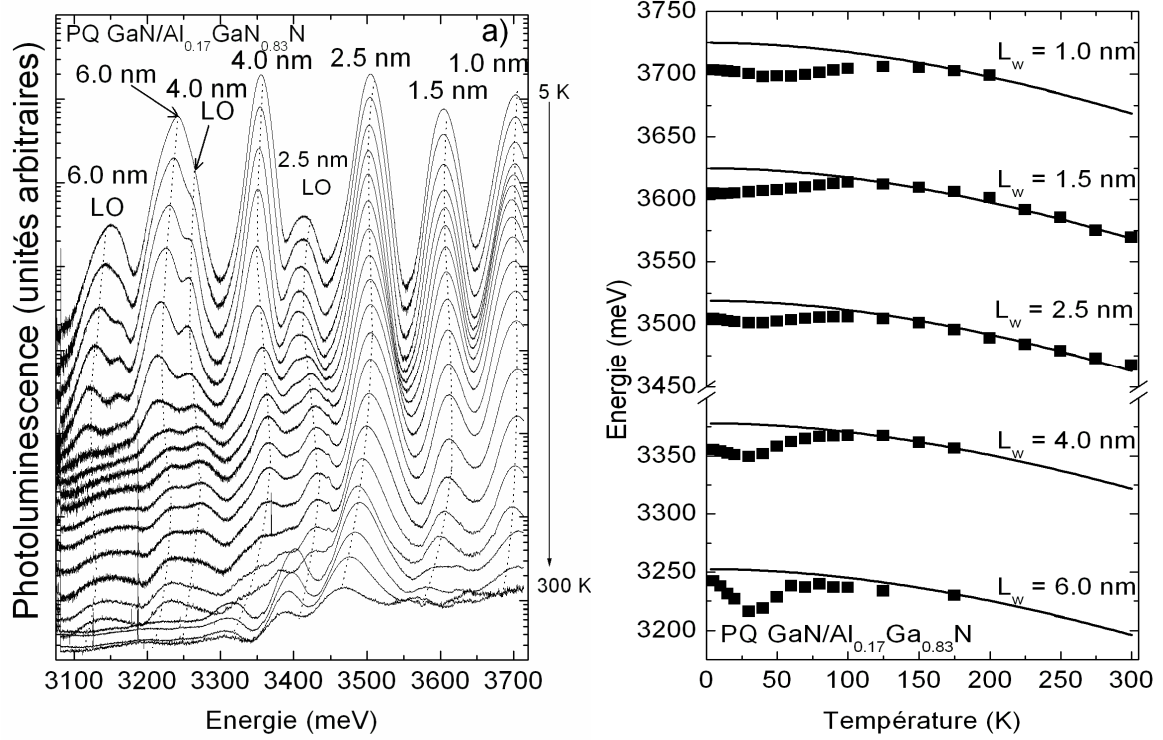


Fig. 3.20: (a) Evolution des spectres de PL de l'échantillon A468 en fonction de la température. (b) Energies de transition des différents puits en fonction de la température. Les courbes en trait continu correspondent à un ajustement des mesures par une loi de Varshni.

Une excitation importante paraît donc une condition adéquate pour suivre les émissions de tous les puits quantiques jusqu'à des températures élevées. Lorsque la température augmente, on distingue la réplique phonon du puits quantique de 4.0 nm se trouvant à 3262 meV. A plus basse énergie, lorsque la température augmente, on distingue la réplique phonon au deuxième ordre de ce même puits quantique. Elle est située à 3170 meV. La figure 3.20b représente l'évolution de l'énergie de transition des différents puits quantiques en fonction de la température. Nous avons dans un premier temps ajusté les résultats issus du puits quantique de 2.5 nm. A haute température, on obtient la loi de Varshni suivante : $E(T) = 3519 - 0.75 T^2 / (T + 900)$ en meV. Les paramètres de Varshni sont dans le même ordre de grandeur que ceux qui ont été obtenus sur les autres échantillons. On en déduit une énergie de localisation de 14 meV. Par la suite les énergies de localisation associées aux autres puits quantiques sont

obtenues à partir d'une translation verticale de la courbe précédente afin d'ajuster au mieux les énergies de transition à haute température. Ainsi, pour le puits de 1.0 nm, on obtient une énergie de localisation de 21 meV. Pour le puits quantique de 1.5 nm, elle vaut 20 meV. Pour le puits de 4.0 nm, elle vaut 22 meV. Et enfin, pour le puits de 6.0 nm, on obtient 8 meV. Lorsque la température augmente, l'écrantage diminue. Par conséquent l'énergie des excitons à basse température est légèrement supérieur à ce que l'on devrait obtenir si l'écrantage était le même qu'à haute température. C'est pourquoi après ajustement par la loi de Varshni, l'énergie du pic d'émission des excitons libres correspond à ceux des excitons écrantés et localisés à $T=5K$.

2.2.4 Echantillon A411

2.2.4.1 Réflectivité résolue en angle à $T=5K$

L'échantillon A411 (confère annexe) est constitué de 6 puits quantiques dont la composition en aluminium de la barrière est 0.11. Les 6 puits qui le composent sont de largeur 2.2 nm. Ils ont été épitaxiés sur un substrat de silicium (111), suivi d'une couche d'AlN de 250 nm, d'une couche de GaN de 250 nm et d'une seconde couche d'AlN de 250 nm et enfin d'une couche épaisseur d' $Al_{0.11}Ga_{0.79}N$ de 1.6 μm . Les résultats des expériences de réflectivité résolue en angle effectuées sur l'échantillon A411 sont exposés sur la figure 3.21. On remarque, comparativement aux échantillons A401 et D173 que, bien que le signal excitonique soit visible entre 5 et 60° (à partir de 60° l'exciton n'est pas visible en configuration TM au voisinage de l'incidence de Brewster), il est moins prononcé que ceux observés sur les échantillons A401 ou D173. Cela peut provenir d'une force d'oscillateur moins importante ou d'un élargissement plus élevé. La simulation a été effectuée sur le spectre mesuré sous un angle d'incidence de 45° en configuration TE, car c'est dans cette configuration que la visibilité du signal excitonique est la plus élevée. Lors de l'ajustement, on considère deux excitons A et B. On en déduit alors une énergie de transition de 3560 meV, une force d'oscillateur de 30000 meV², un élargissement inhomogène de 13 meV. Le second exciton possède une énergie de transition de 3565 meV, un élargissement inhomogène de 13 meV et une force d'oscillateur de 30000 meV². L'écart de 5 meV est justifié par la figure 3.4a où d'après les caractéristiques de l'échantillon (composition et épaisseur de puits) les excitons A et B sont très proches.

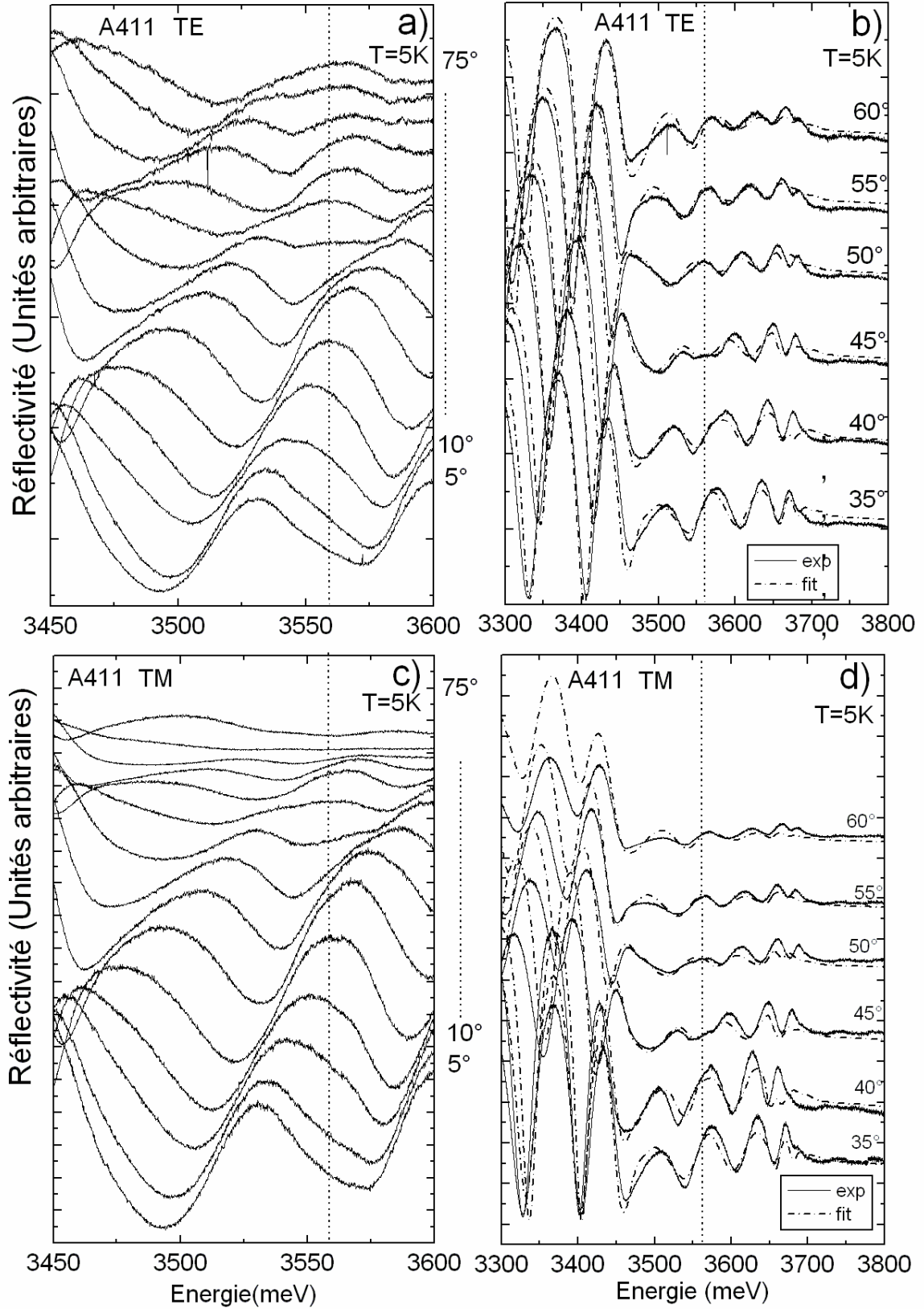


Fig.3.21: Réflectivité en angle de l'échantillon A411 à $T=5$ K ((a) et (b) : TE, (c) et (d) : TM)

2.2.4.2 Photoluminescence à T=5K

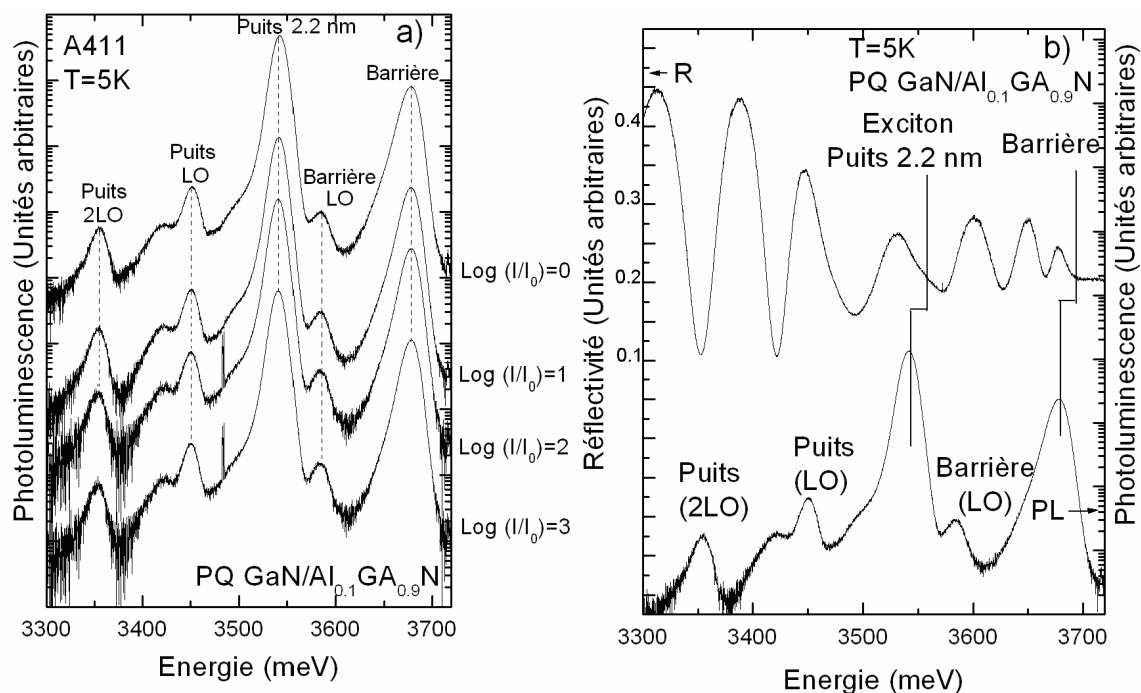


Fig.3.22 : (a) PL de l'échantillon A411 à T= 5K en en fonction de la puissance d'excitation (b) Spectres de PL et de réflectivité (en incidence normale) de l'échantillon A411 à T=5K.

Des mesures de photoluminescence à T= 5K ont été également effectuées sur l'échantillon A411. L'étude en fonction de la puissance d'excitation montre que l'énergie de transition des excitons est indépendante de la puissance d'excitation (pas d'écrantage du champ électrique). En effet, la largeur du puits quantique étant assez faible, l'effet du champ électrique reste négligeable devant l'effet de confinement des porteurs. La figure 3.22b nous permet d'extraire une énergie de localisation de 22 meV. Cette valeur est comparable avec celles observées sur les échantillons précédents. A 3679 meV, on observe le pic d'émission de la barrière avec une largeur à mi-hauteur de 17.5 meV. A 3590 meV est située la réplique phonon associée à la barrière. A plus basse énergie, on retrouve pic d'émission du puits quantique à 3543 meV, avec un élargissement de 14 meV suivie de sa réplique phonon vers 3452 meV. A 3660 meV, on détecte également la réplique phonon d'ordre 2 du puits quantique.

2.2.5 Echantillon A457

L'échantillon A457 est constitué de 6 puits quantiques dont la composition de la barrière est de 0.11. Les 6 puits ont une largeur de 1.5 nm. Ils ont été épitaxiés sur un substrat de silicium

(111), suivi d'une couche d'AlN de 250 nm, d'une couche de GaN de 250 nm et d'une seconde couche d'AlN de 250 nm et enfin d'une couche d' $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.79}\text{N}$ d'épaisseur égale à 1.6 μm .

2.2.5.1 Réflectivité résolue en angle

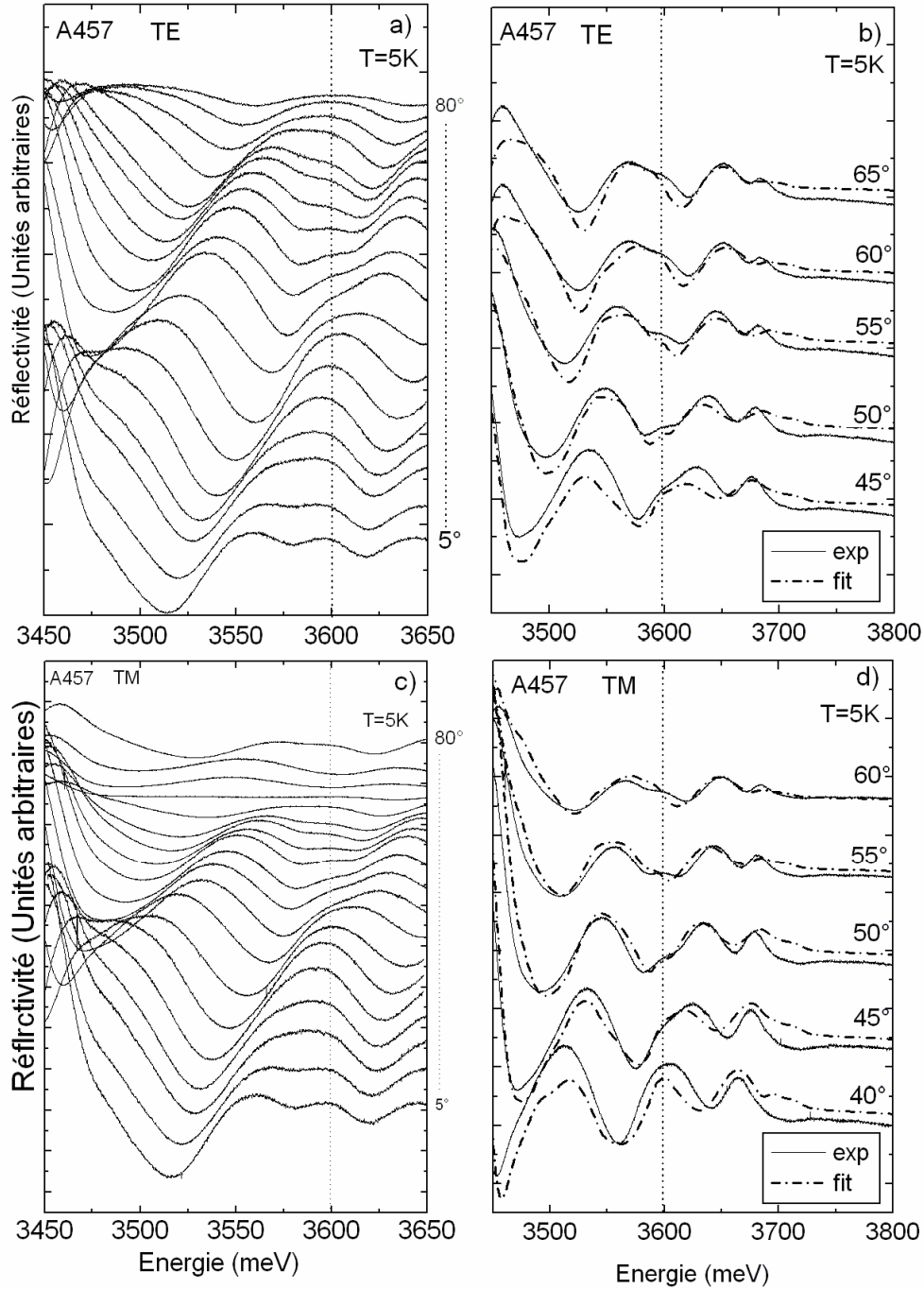


Fig. 3.23 : Réflectivité en angle de l'échantillon A457 à $T=5$ K ((a) et (b) : polarisation TE, (c) et (d) : polarisation TM) (les traits en pointillés correspondent à l'ajustement des données).

Les résultats des expériences de réflectivité résolue en angle effectuées sur l'échantillon A457 sont exposés sur la figure 3.23. La figure 3.23b montre les résultats de la simulation numérique pour des angles d'incidence variant de 40° à 60° pour les deux polarisations TE et TM (visibilité du signal excitonique vers 50°). L'ajustement a été effectué en considérant deux excitons A et B. On en déduit alors une énergie de transition de 3588 meV, une force d'oscillateur de 35000 meV², un élargissement inhomogène de 13 meV. Le second exciton possède une énergie de transition de 3594 meV, avec le même élargissement inhomogène et la même force d'oscillateur. L'écart de 6 meV, très faible entre les deux transitions s'explique par les caractéristiques de l'échantillon (épaisseur de 1.5 nm et composition de 0.1). En effet d'après la figure 3.4a, compte tenu de ces caractéristiques, on se rapproche du croisement entre les excitons A et B. L'écart de 6 meV est justifié par la figure 3.4a où d'après les caractéristiques de l'échantillon (composition et épaisseur de puits) les excitons A et B sont très proches.

2.2.5.2 Photoluminescence à T=5K

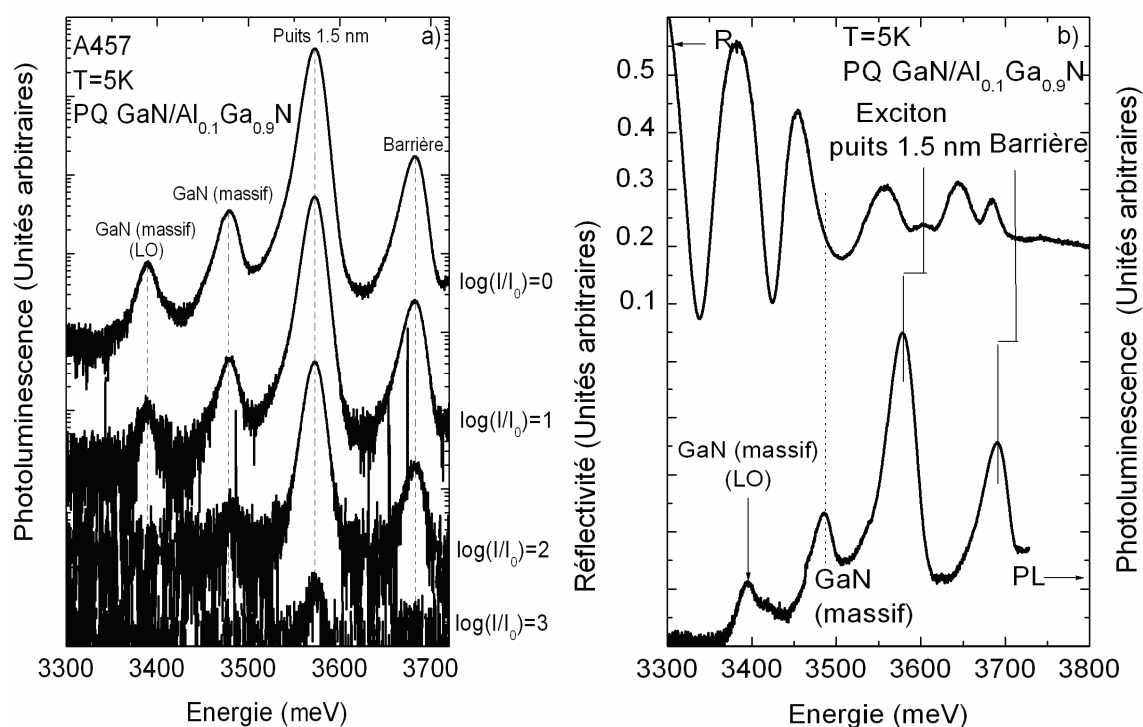


Fig. 3.24 : (a) Photoluminescence de l'échantillon A457 en fonction de la puissance d'excitation. (b) Photoluminescence et réflectivité (en incidence normale) de l'échantillon A457 à T=5K.

La figure 3.24a qui montre que l'énergie de transition est indépendante de la puissance d'excitation témoigne encore une fois du fait que l'écrantage du champ électrique est négligeable devant le confinement pour ce puits fin. La superposition des spectres de réflectivité et de photoluminescence à $T = 5\text{K}$ permet d'extraire une énergie de localisation de 22 meV. D'autre part, l'étude du spectre de photoluminescence à 5K montre qu'à 3682 meV se situe l'émission de la barrière, avec un élargissement de 23 meV. A plus basse énergie se trouve le pic d'émission du puits quantique à 3572 meV, dont la largeur à mi-hauteur est de 20 meV. A 3480 meV, on détecte l'émission du GaN massif dont la largeur à mi-hauteur est de 18 meV. Enfin, à 3390 meV, on trouve la réplique phonon du GaN massif.

2.2.6 Echantillon A462

2.2.6.1 Réflectivité résolue en angle

L'échantillon A462 est très similaire à l'échantillon A457 (confère annexe). Il est constitué de 6 puits quantiques dont la composition de la barrière est de 0.1. Les 6 puits qui le composent sont de largeur 1.5 nm. Ils ont été épitaxiés sur un substrat de silicium (111), suivi d'une couche d'AlN de 250 nm, d'une couche de GaN de 250 nm et d'une seconde couche d'AlN de 250 nm et enfin d'une couche épaisseur d' $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.79}\text{N}$ de 1.6 μm . Les résultats des expériences de réflectivité résolue en angle effectuées sur l'échantillon A457 sont exposés sur la figure 3.25. L'ajustement des données expérimentales a permis d'extraire une énergie de transition de 3595 meV, une force d'oscillateur de 35000 meV², un élargissement inhomogène de 13 meV. Le second exciton, situé à 3600 meV possède la même force d'oscillateur et le même élargissement inhomogène. Les énergies des deux excitons du puits sont très proches conformément à la figure 3.4a et compte tenu des caractéristiques de l'échantillon.

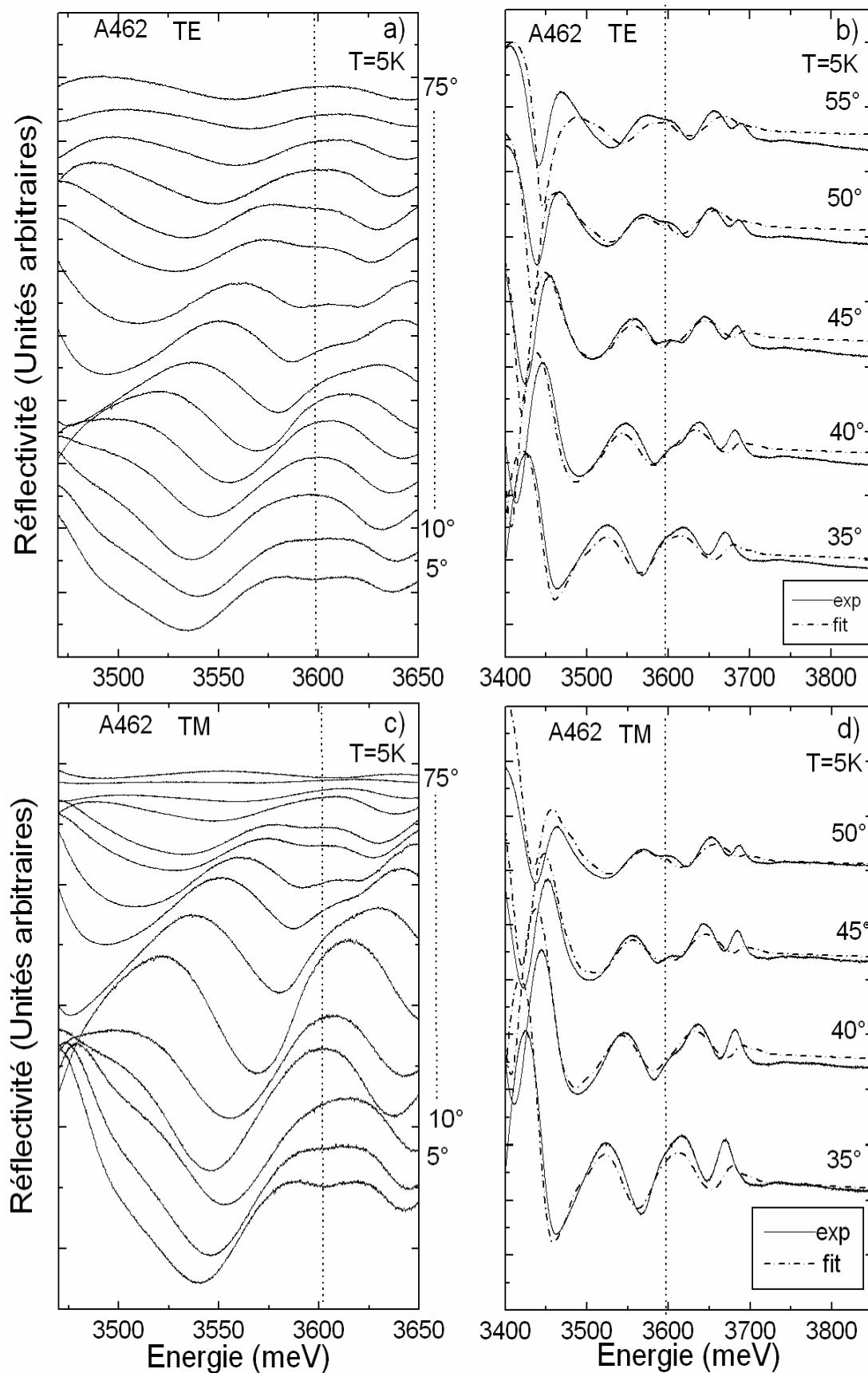


Fig.3.25: Réflectivité en angle de l'échantillon A462 à $T=5$ K ((a) et (b) : TE, (c) et (d) : TM).

2.2.6.2 Photoluminescence à T=5K

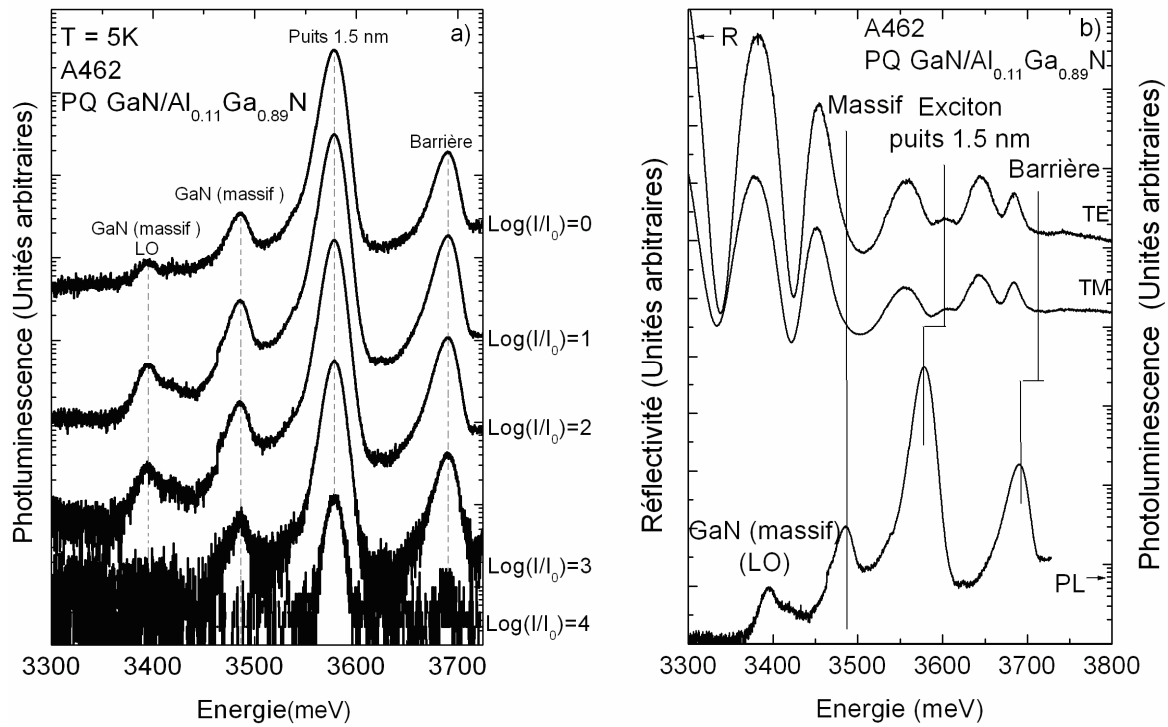


Fig. 3.26 : (a) Spectres de photoluminescence à T=5K de l'échantillon A462 en fonction de la puissance d'excitation (I_0 désigne la puissance du laser, I est la puissance d'excitation de l'échantillon après atténuation du laser). (b) Spectres de photoluminescence et de réflectivité de l'échantillon A462 à T=5K.

La figure 3.26a montre que l'énergie de transition est indépendante de la puissance d'excitation et témoigne encore une fois du faible écrantage du champ électrique car le puits est fin. La superposition des spectres de réflectivité de photoluminescence à T= 5K permet d'extraire une énergie de localisation de 13 meV. D'autre part, l'étude du spectre de photoluminescence à 5K montre qu'à 3689 meV se situe l'émission de la barrière, avec un élargissement de 10 meV. A plus basse énergie se trouve le pic d'émission du puits quantique à 3578 meV, dont la largeur à mi-hauteur est de 15 meV. A 3486 meV, on détecte l'émission du GaN, avec une largeur à mi-hauteur de 22 meV, suivie à 3396 meV, de sa réplique phonon.

3. Bilan sur les échantillons

Dans la mesure où aucun signal excitonique n'a été observé en réflectivité sur certains échantillons (A466, A488), l'énergie de localisation a été rajoutée aux énergies qui ont été

mesurées sur les spectres de photoluminescence. Sont reportées sur le graphique 3.27 les énergies des transitions excitoniques mesurées sur les différents échantillons. Les courbes en traits continus représentent l'évolution de l'énergie de transition excitonique dans un puits quantique calculée à partir de la théorie des fonctions enveloppes développée dans le premier chapitre. Les calculs ont été effectués en interpolant linéairement les paramètres de GaN et AlN proposés par Vurgaftman et al.. Cette approche a permis de déterminer les masses effectives des trous lourds et légers. Le paramètre de courbure ($b=1\text{eV}$) est réparti équitablement entre la bande de valence et la bande de conduction. (50% du bowing est reporté sur la bande de conduction et 50% sur la bande de valence). Le décalage de bande varie entre 1.9 et 2.3 eV [17-21]; nous avons choisi $\Delta E_c = 2000\text{ meV}$.

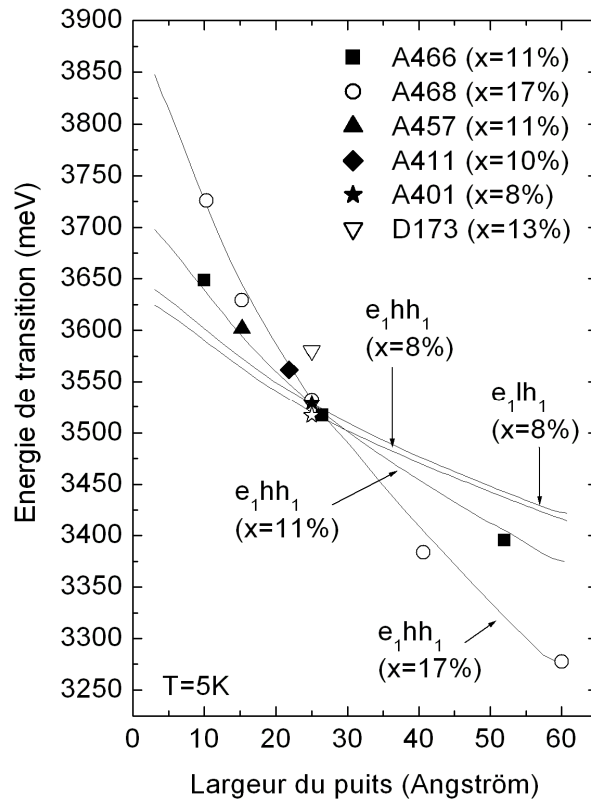


Fig. 3.27: Énergie de transition de l'exciton en fonction de la largeur du puits quantique $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour différentes compositions d'aluminium dans la barrière. Les courbes en traits continus représentent l'ajustement des données par la théorie des fonctions enveloppes.

On constate que la théorie des fonctions enveloppes rend bien compte des mesures expérimentales. Comme nous l'avons évoqué précédemment, il existe une largeur du puits quantique pour laquelle l'énergie de transition de l'exciton est indépendante de la composition de la barrière. Ce croisement est situé à 2.3 nm. Cela a déjà été observé sur des échantillons épitaxiés sur du saphir [3]. On constate que seul l'échantillon A401 présente deux signaux

excitoniques, contrairement aux autres échantillons. Le tableau 2 montre le récapitulatif des valeurs des paramètres des excitons A et B des différents échantillons étudiés dans ce travail obtenus par ajustement des spectres de réflectivité en utilisant le modèle inhomogène.

Echantillon	Puits quantique							
	L_w (nm)	x	$X_A^{n=1}$ (meV)	Γ_A (meV)	B_A (meV ²)	$X_B^{n=1}$ (meV)	Γ_B (meV)	B_B (meV ²)
A401	2.5	0.08	3517	10	35000	3529	10	35000
A411	2.2	0.1	3560	13	30000	3565	13	30000
A457	1.5	0.1	3588	13	35000	3594	13	35000
A462	1.5	0.11	3595	13	35000	3600	13	35000
D173	2.5	0.13	3580	15	40000	3585	15	40000

Tableau 2 : Récapitulatif des valeurs des paramètres des excitons $X_A^{n=1}$ et $X_B^{n=1}$ des différents échantillons étudiés dans ce travail obtenus par ajustement des spectres de réflectivité en utilisant le modèle inhomogène (B_A et B_B désignent les forces d'oscillateurs des excitons A et B exprimées en meV²).

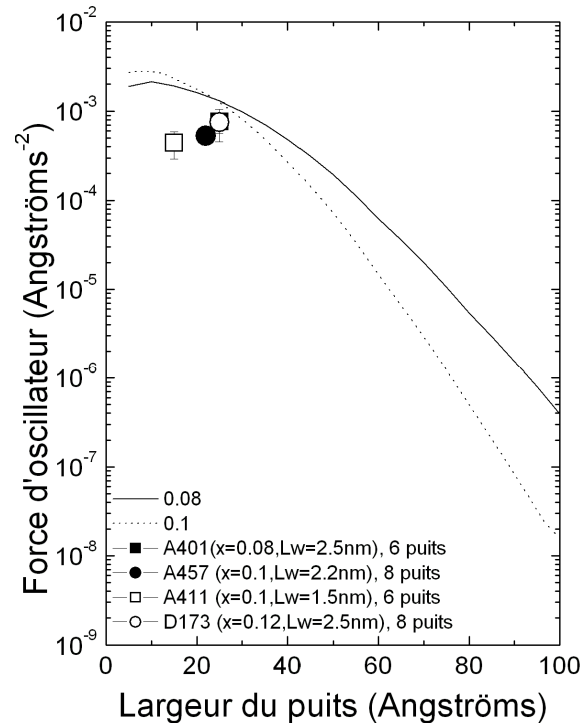


Fig. 3.27 : Evolution de la force d'oscillateur en fonction de la largeur du puits

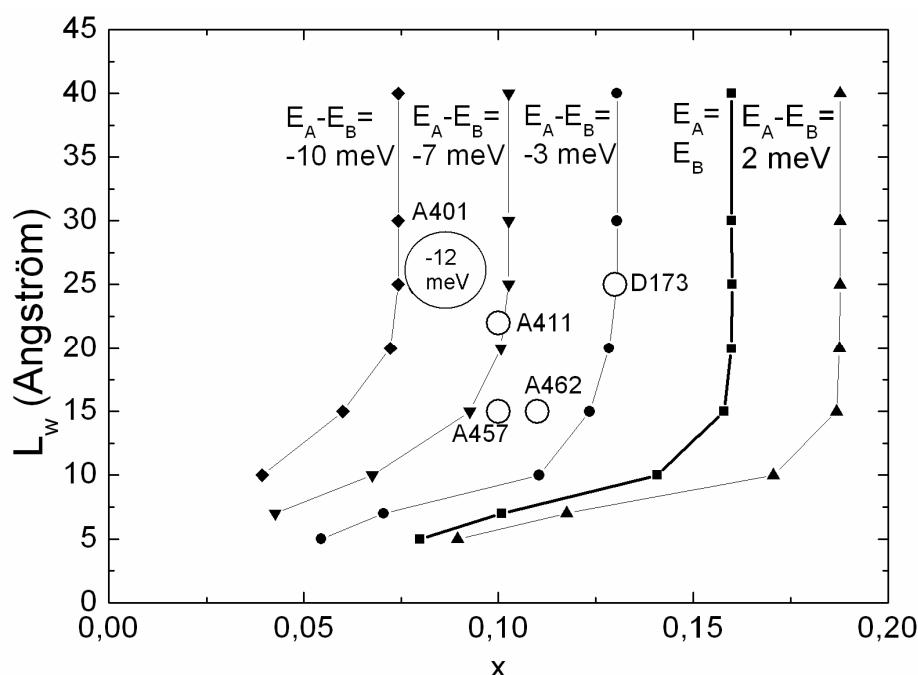


Fig. 3.28 : différence entre les énergies de transition des excitons A et B en fonction de la largeur du puits quantique et de la composition de l'alliage (substrat AlGaIn massif).

De manière globale, on constate que lorsque la composition d'aluminium augmente, la force d'oscillateur diminue. En effet, puisque l'intensité du champ électrique augmente avec la concentration, le recouvrement des fonctions d'ondes diminue et par conséquent, la force d'oscillateur également. On remarque aussi que lorsque la largeur du puits quantique augmente, la force d'oscillateur diminue suite à la réduction du recouvrement des fonctions d'onde due à la séparation de porteurs (e^- et h^+) dans le puits sous l'effet du champ électrique interne.

La figure 3.27 représente le résultat du calcul de la force d'oscillateur en fonction de la largeur du puits en échelle logarithmique. La tendance est identique à celle calculée par Bigenwald et al.. Les calculs ont été effectués en utilisant un modèle bD. Cette évolution est cependant difficilement comparable aux résultats expérimentaux, étant donné que seuls les multi-puits d'épaisseur inférieure ou égale à 2.5 nm ont permis l'observation d'un signal en réflectivité. Nous disposons en outre d'échantillons de caractéristiques relativement voisines conduisant à une distribution encore plus serrée des points expérimentaux. Néanmoins, cette étude a quand même le mérite d'identifier la configuration optimale (épaisseur des puits, nombre de puits, composition d'aluminium des barrières) correspondant à une force d'oscillateur élevée permettant l'obtention d'un signal détectable en réflectivité et identifiable parmi les oscillations interférentielles inhérentes à la structure multicouche. De plus il est

difficile de dégager une tendance car on ne peut comparer les puits entre eux puisque la composition de la barrière et la largeur du puits varient d'un échantillon à l'autre. Pour comparer les forces d'oscillateur de deux puits quantiques il aurait fallu que soit uniquement la composition de la barrière varie soit uniquement la largeur du puits varie.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés excitoniques intrinsèques et extrinsèques de différents échantillons comportant des puits quantiques. Lorsque les puits constituant la structure n'avaient pas les mêmes caractéristiques, aucun signal excitonique n'était observé dans les spectres de réflectivité en dehors de celui du GaN massif. Les spectres associés aux puits quantiques restent assez similaires à ceux que l'on observe sur des échantillons où le substrat est du saphir [22-24]. Néanmoins, il est difficile de pointer les excitons du puits quantique à haute température car les processus non radiatifs deviennent très rapidement dominants. A basse température, le signal excitonique est caractérisé par un épaulement du spectre de réflectivité au niveau de l'énergie de transition qui est indépendante de l'angle d'incidence. Pour les échantillons présentant un signal de réflectivité provenant du puits, la simulation des spectres a permis d'estimer la valeur de forces d'oscillateurs avec une précision toutefois modérée. Cette estimation repose sur un ajustement délicat des spectres expérimentaux qui doit rendre compte de l'évolution des oscillations interférentielles en fonction de l'angle d'incidence.

Nous avons confronté les résultats aux calculs fonctions enveloppes. Il existe une épaisseur de puits pour laquelle l'énergie de transition du puits quantique est indépendante de la concentration de l'alliage dans la barrière. Nous avons ensuite comparé nos résultats à ceux d'un échantillon issu de la littérature où les excitons A et B sont bien distincts. Nous avons alors montré que la contrainte résiduelle modifiait de façon significative l'éclatement entre les excitons A et B du puits. Pour les grandes épaisseurs de puits quantique, l'éclatement entre les excitons A et B ne dépend que de la concentration d'aluminium. Cela vient du fait que lorsque la concentration augmente l'intensité du champ électrique (F_w) augmente et lorsque la quantité $F_w * L_w$ (L_w : épaisseur du puits) devient égale à la profondeur du puits alors l'éclatement entre les excitons A et B devient indépendant de la largeur du puits car on se trouve dans la configuration d'un puits triangulaire.

Enfin, nous avons tenté de montrer l'influence des différents paramètres du puits quantique (épaisseur du puits, concentration d'aluminium) sur la force d'oscillateur. L'intensité du champ électrique augmente avec la composition de l'alliage et entraîne une diminution de la force d'oscillateur. De même, l'augmentation de la largeur du puits quantique entraîne également une diminution de la force d'oscillateur.

Toutefois, la détection et l'identification très délicate des signaux excitoniques en réflectivité a rendu l'étude difficile étant donné les échantillons dont nous disposions. D'autre part, il était

difficile, à partir des résultats expérimentaux, de dégager des tendances concernant l'évolution de la force d'oscillateur en fonction de l'épaisseur du puits ou de la composition d'aluminium afin de les comparer aux calculs théoriques. Dans le chapitre suivant nous allons exposer les résultats de photoluminescence résolue en temps obtenus sur les différents échantillons.

Références

- [1] F. Stokker-Cheregi, A. Vinattieri, E. Feltin, D. Simeonov, J.-F. Carlin, R. Butté, and N. Grandjean, F. Sacconi, M. Povolotskyi, and A. Di Carlo, M. Gurioli, *Phys. Rev. B* **79**, 245316 (2009).
- [2] F. Stokker-Cheregi, A. Vinattieri, E. Feltin, D. Simeonov, J. Levrat, J.-F. Carlin, R. Butté, N. Grandjean, and M. Gurioli, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 152105 (2008).
- [3] M. Leroux, F. Semond, F. Natali, D. Byrne, F. Cadoret, B. Damilano, A. Dussaigne, N. Grandjean, A. Le Louarn, S. Vézian, J. Massies, *Superlattices and Microstructures* **36**, 659–674 (2004).
- [4] P. A. Shields, R. J. Nicholas, N. Grandjean and J. Massies, *Phys. Rev. B* **63**, 245319 (2001).
- [5] L.C. Andreani, A. Pasquarello, *Phys. Rev. B* **42**, 8928 (1990).
- [6] L.C. Andreani, “Optical transitions, excitons and polaritons in bulk and low-dimensional semiconductor structures” dans “Confined electrons and photons” édité par E. Bustein and C. Weisbuch, Plenum Press, New York (1995).
- [7] O. Aoudé, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2006).
- [8] O. Aoudé, P. Disseix, J. Leymarie, A. Vasson, M. Leroux, E. Aujol, B. Beaumont, A. Trassoudaine, and Y. André, *Phys. Rev. B* **77**, 045206 (2008).
- [9] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, et L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001)
- [10] N Grandjean, J Massies, I. Grzegory and S. Porowski, *Semicond. Sci. Technol.* **16** (2001) 358–361.
- [11] B. Chwalisz , A. Wysmolek, R. Bozek, K. P. Koron aa , R. Stepniewski, W. Knap , K. Pakula, J.M. Baranowski, N . Grandjean, J. Massies, P. Prystawko and I. Grzegory, *Acta Physica Polonica A* **103** (2003).
- [12] F. Natali, D. Byrne, M. Leroux, B. Damilano, F. Semond, A. Le Louarn, S. Vezian, N. Grandjean, and J. Massies, *Phys. Rev. B* **71**, 075311 (2005).

-
- [13] J. Mickevicius, E. Kuokstis, V. Liuolia, G. Tamulaitis, M. S. Shur, J. Yang, and R. Gaska, *Phys. Status Solidi A* **207**, No. 2, 423–427 (2010).
- [14] M. Leroux, N. Grandjean, M. Laügt, and J. Massies, B. Gil and P. Lefebvre, P. Bigenwald, *Phys. Rev. B* **58**, R13371 - R13374 (1998).
- [15] F. Natali, Y. Cordier, J. Massies, S. Vezian, B. Damilano, and M. Leroux, *Phys. Rev. B* **79**, 035328 (2009).
- [16] M. Zamfirescu, B. Gil, N. Grandjean, G. Malpuech, A. Kavokin, P. Bigenwald, and J. Massies, *Phys. Rev. B* **64**, 121304(R) (2001).
- [17] M. Buongiorno Nardelli, K. Rapcewicz, and J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **55**, R7323-R7326, (1997).
- [18] N. Binggeli and P. Ferrara, A. Baldereschi, *Phys. Rev. B*, **63**, 245306 (2001).
- [19] A. N. Westmeyer, S. Mahajan, and K. K. Bajaja, J. Y. Lin and H. X. Jiang, D. D. Koleske, R. T. Senger, *J. Appl. Phys.* **99**, 013705 (2006).
- [20] F. Bernardini and V. Fiorentini, *Phys. Rev. B* **57**, R9427-R9430 (1998).
- [21] A. N. Westmeyer, S. Mahajan, and K. K. Bajaja, J. Y. Lin and H. X. Jiang, D. D. Koleske, R. T. Senger, *J. Appl. Phys.* **99**, 013705 (2006).
- [22] M. Leroux, N. Grandjean, M. Laügt, J. Massies, B. Gil, P. Lefebvre, *Phys. Rev. B* **58**, R13371 (1998).
- [23] N. Grandjean, B. Damilano, S. Dalmaso, M. Leroux, M. Laügt, J. Massies, *J. Appl. Phys.* **86**, 3714, (1999).
- [24] M. Leroux, N. Grandjean, and J. Massies, B. Gil and P. Lefebvre, P. Bigenwald, *Phys. Rev. B* **60**, 1496-1499 (1999).

Chapitre 4 :

Expériences de photoluminescence résolue en temps

La photoluminescence résolue en temps est une technique adaptée pour mettre en évidence la présence d'un champ électrique interne. En effet, les temps de déclin sont très sensibles à l'effet Stark confiné quantique, car, en séparant les fonctions d'onde d'électron et de trou, le champ électrique diminue la probabilité de recombinaison radiative.

L'énergie d'excitation qui est transférée au matériau conduit à la création d'électrons et de trous hors de l'équilibre thermodynamique. Ces porteurs subissent une évolution spatiale et temporelle dont les temps caractéristiques dépendent des processus de relaxation mis en jeu. Après diffusion et thermalisation (notamment par l'intermédiaire de phonons optiques), ces porteurs vont se recombiner soit radiativement (avec émission de photons) soit non-radiativement. L'impulsion laser d'excitation est très courte par rapport aux temps de vie des porteurs créés. On peut ainsi étudier l'évolution temporelle de la luminescence provenant de la recombinaison radiative de ces porteurs et en mesurer les temps de vie caractéristiques.

Nous avons mentionné en début de chapitre que la probabilité de recombinaison radiative était très sensible à l'effet Stark confiné quantique. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous allons calculer l'évolution, en fonction de la température, du temps de vie radiatif, en tenant compte ou non des phénomènes de localisation afin d'interpréter les spectres de TRPL en terme de force d'oscillateur. Puis, nous nous pencherons sur l'étude de trois échantillons, qui ont été épitaxiés sur un substrat saphir ou silicium et présentant, pour certains, plusieurs puits quantiques d'épaisseurs différentes.

1. Théorie : relation entre le temps de vie radiatif des excitons et la force d'oscillateur. Influence de la localisation des excitons

1.1 Evolution du temps de recombinaison radiative en fonction de la température

Dans le chapitre 2, nous avons montré comment déterminer le temps de recombinaison radiative en fonction de la température. Nous allons désormais nous intéresser à l'extraction de la force d'oscillateur à partir de l'évolution en température du temps radiatif [1]. Dans ce

paragraphe, nous calculerons le taux de recombinaison radiative d'un exciton libre dans un puits quantique, en faisant l'hypothèse de la conservation du vecteur d'onde dans le plan $\vec{k}_{//} = k_x \vec{x}$. On utilise la règle d'or de Fermi avec l'Hamiltonien d'interaction suivant:

$$H_I = \frac{e}{2m_0c} \sum_i (\vec{A}(r_i, t) \cdot \vec{p}_i + \vec{p}_i \cdot \vec{A}(r_i, t)) \quad (4.1)$$

L'état initial i est constitué d'un état excitonique de vecteur d'onde \vec{k} avec un vecteur polarisation \hat{e} et de l'absence de photon, tandis que l'état final f est constitué de l'état fondamental du cristal ainsi que d'un photon caractérisé par un vecteur d'onde $\vec{k}_{photon}(\vec{q}_{//}, k_z)$ et une polarisation $\hat{\epsilon}^{(\lambda)}$. L'expression potentiel vecteur conduit à la détermination de l'élément de matrice suivant :

$$\langle i | H_I | f \rangle = -\frac{e}{m_0c} \left(\frac{2\pi\hbar}{nkV} \right)^{1/2} \delta_{k_{//}q_{//}} \langle exciton | \hat{\epsilon}_k^{(\lambda)} \cdot \sum_i p_i | 0 \rangle \quad (4.2)$$

Le carré de l'élément de matrice sommé sur toutes les polarisations du photon aboutit à la détermination de la force d'oscillateur :

$$\sum_{\lambda} |\langle i | H_I | f \rangle|^2 = \frac{\pi}{n^2} \frac{e^2 \hbar^2}{m_0 V} \sum_{\lambda} f_{\hat{e}} |\hat{e} \cdot \hat{\epsilon}^{(\lambda)}|^2 \quad (4.3)$$

La règle d'or de Fermi donne :

$$\Gamma(k_x) = \frac{2\pi^2}{n^2} \frac{e^2 \hbar^2}{m_0 V} \sum_{k_z} \sum_{\lambda} f_{\hat{e}} |\hat{e} \cdot \hat{\epsilon}^{(\lambda)}|^2 \delta(\hbar\omega_k - \frac{\hbar c}{n} \sqrt{k_x^2 + k_z^2}) \quad (4.4)$$

Pour les excitons libres dans un cristal massif il n'y a pas de densité d'états pour le déclin radiatif, à cause de la conservation du vecteur d'onde. Dans un puits quantique, la brisure de l'invariance par translation selon la direction de croissance fait disparaître la condition de conservation du vecteur d'onde dans cette direction ce qui ouvre des canaux de déclin radiatif. La règle de sélection impose uniquement une conservation du vecteur d'onde dans le plan, donc les excitons de vecteurs $\vec{k}_{//}$ peuvent interagir avec tous les photons de vecteurs $\vec{k}_{photon}(\vec{q}_{//}, k_z)$ pourvu que $\vec{k}_{//} = \vec{q}_{//}$. La densité d'états correspondante pour le déclin radiatif a pour expression [1] :

$$\rho(k_{//}, \omega) = \sum_{k_z} \delta(\hbar\omega - \sqrt{k_{//}^2 + k_z^2}) = \frac{V}{\pi S} \left(\frac{n}{\hbar c} \right)^2 \frac{\hbar\omega}{\sqrt{k_{//}^2 + k_z^2}} \theta(k_0 - k_{//}) \quad (4.5)$$

Où n désigne l'indice de réfraction, $k_0 = n\omega/c$ le vecteur d'onde de la lumière dans l'échantillon, et $\theta(x)$ la fonction d'Heavyside ($\theta(x)=1$ si $x>0$, sinon $\theta(x)=0$).

Il existe deux types d'excitons :

- Ceux dont le vecteur d'onde vérifie $k_{//} > k_0$. Ce sont des excitons non-radiatifs.
- Ceux dont le vecteur d'onde vérifie $k_{//} < k_0$. Ceux-ci sont observables en optique car ils ont un temps de vie fini.

En utilisant l'équation (4.5) dans l'expression (4.4), il vient :

$$\Gamma(k_x) = \frac{2\pi}{n} \frac{e^2 k_0}{m_0 k_z} \sum_{\lambda} \frac{f_{\hat{\epsilon}}}{S} \left| \hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}^{(\lambda)} \right|^2 \theta(k_0 - k_x) \quad (4.6)$$

Où $k_z = \sqrt{k_0^2 - k_x^2}$. λ représente les polarisations possibles du photon. Nous avons vu que l'exciton interagissait avec des photons ayant le même vecteur d'onde dans le plan $\vec{k}_{//} = k_x \vec{x}$, mais avec différentes valeurs possibles de k_z . Le vecteur d'onde du photon s'écrit donc $\vec{k}_{photon} = (k_x, 0, k_z)$. Or, d'après l'équation de Maxwell, \vec{k}_{photon} est orthogonal à $\hat{\epsilon}^{(\lambda)}$. Ce qui entraîne l'existence de deux polarisations du photon :

$$\begin{aligned} \hat{\epsilon}^{(1)} &= \vec{y} \\ \hat{\epsilon}^{(2)} &= \frac{\vec{k}_{photon} \wedge \hat{\epsilon}^{(1)}}{k_0} = \frac{k_z \vec{x} - k_x \vec{z}}{k_0} \end{aligned} \quad (4.7)$$

Pour l'exciton T, $\sum_{\lambda} f_{\hat{\epsilon}} \left| \hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}^{(\lambda)} \right|^2 = f_{xy}$, f_{xy} est la force d'oscillateur associée à la polarisation dans le plan. Pour l'exciton L on obtient: $\sum_{\lambda} f_{\hat{\epsilon}} \left| \hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}^{(\lambda)} \right|^2 = f_{xy} (k_z / k_0)^2$, tandis que $\sum_{\lambda} f_{\hat{\epsilon}} \left| \hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}^{(\lambda)} \right|^2 = f_z (k_z / k_0)^2$ pour l'exciton Z. On peut ainsi exprimer le taux de recombinaison des excitons libres. Notons que ce calcul a été effectué en considérant uniquement les excitons associés aux trous lourds. Si on veut également considérer les trous légers, dans l'expression (4.6), il suffit de rajouter les termes liés aux trous légers.

Pour obtenir l'évolution du taux de recombinaison en fonction de la température en considérant à la fois les trous lourds et les trous légers, on effectue une moyenne sur une distribution de Boltzmann :

$$\Gamma(T) = \frac{\Gamma_0}{8} \sum_{i=L, H} \sum_{J=L, T, Z} \frac{\int_0^{k_0} k_x dk_x f_J^i e^{-h^2 k_x^2 / (2M k_B T)}}{\int_0^{\infty} k_x dk_x e^{-h^2 k_x^2 / (2M k_B T)}} \quad (4.8)$$

Γ_0 désigne le taux de recombinaison radiative de l'exciton à basse température qui est supposé identique pour les trous lourds et légers. T est la température, M la masse de l'exciton, k_B la constante de Boltzmann. k_0 est le vecteur d'onde de la lumière dans le vide à la résonance excitonique. On suppose qu'il y a conservation du vecteur d'onde dans le plan $\vec{k}_{//} = k_x \vec{x}$.

En introduisant le terme $\tilde{k} = \sqrt{k_0^2 - k_x^2}$, les différents termes de force d'oscillateur, s'écrivent :

On peut écrire les différentes forces d'oscillateur sur les différentes polarisations du photon :

$$f_T^h = k_0 / \tilde{k}, f_T^l = k_0 / 3\tilde{k}, f_L^h = \tilde{k} / k_0, f_L^l = \tilde{k} / 3k_0, f_Z^h = 0, f_Z^l = 4k_x^2 / 3\tilde{k}k_0.$$

On suppose que seule une petite fraction des excitons occupant les niveaux d'énergie tel que $k_x < k_0$, se recombinent radiativement, ce qui entraîne que $\alpha = \hbar^2 k_0^2 / (2Mk_B T) \ll 1$. Ce qui permet de simplifier la relation (4.8) puisque $\exp(-\alpha) \sim 1$.

$$\int_0^{k_0} k_x dk_x \tilde{k} = \frac{k_0^3}{3} \text{ et } \int_0^{k_0} \frac{k_x}{\tilde{k}} dk_x = k_0 \quad (4.9)$$

Le temps de vie radiatif de l'exciton est donné par $\tau(T) = 1/2 \Gamma(T)$. Sous ces conditions, la variation du temps de vie radiatif avec la température devient alors:

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{2Mk_B}{\hbar^2 k_0} \tau_0 \quad (4.10)$$

Où $\tau_0 = 1/2\Gamma_0$ désigne le temps radiatif en $\vec{k}_{//} = \vec{0}$. τ_0 est relié à la force d'oscillateur des trous lourds f/S par :

$$\tau_0 = \frac{n}{2\pi} \frac{4\pi\epsilon_0 m_0 c}{e^2} \left(\frac{f}{S} \right)^{-1} \quad (4.11)$$

Notons que dans ce modèle, on considère que les forces d'oscillateur des trous lourds et des trous légers sont proportionnelles. Le facteur de proportionnalité étant le facteur de spin qui diffère selon que l'on considère les trous lourds ou les trous légers. Les éléments de matrice dipolaire et les recouvrements des fonctions d'onde sont donc considérés identiques. Les mesures en température de la TRPL permettent donc d'extraire directement la force d'oscillateur des trous lourds. Le temps de déclin radiatif augmente avec la température car la probabilité pour un exciton de vérifier $k_{//} < k_0$ diminue.

D'après l'équation 4.10, à faible température, le temps radiatif est proportionnel à la température. Il est ainsi possible, à partir de τ_0 déterminé à partir de $(d\tau/dT)$, d'obtenir la force d'oscillateur de la transition excitonique. Cette formule est valable dans le cas d'une distribution de Boltzmann des excitons. Pour qu'elle puisse être appliquée, il faut que le temps d'interaction des porteurs avec les vibrations du réseau soit très court devant le temps de recombinaison radiative. D'autre part, dans des systèmes réels et présentant un désordre inhomogène, l'élargissement dû à la température doit excéder l'élargissement inhomogène de l'exciton. Les paramètres τ et τ_0 dépendent tous deux de la force d'oscillateur de l'exciton qui diffère selon qu'il s'agisse d'exciton localisé ou d'exciton libre.

1.2 Effet de localisation

1.2.1 Effet de la localisation à basse température

Dans ce paragraphe, nous cherchons à étudier la localisation individuelle des porteurs sur des fluctuations très localisées de potentiel, lorsque le rayon de Bohr a_B de l'exciton est inférieur aux rayons de localisation des électrons et des trous, R_e et R_h [2,3].

La fonction d'onde de l'exciton localisé s'exprime alors comme suit :

$$\Psi(r_e, r_h) = F_e(\rho_e)F_h(\rho_h)\Phi_{\alpha\beta}(\rho, z_e, z_h)U_e(z_e)U_h(z_h) \quad (4.12)$$

Où $F_e(\rho_e)$ et $F_h(\rho_h)$ désignent respectivement les fonctions d'onde de localisation des électrons et des trous.

$$F_{e(h)}(\rho_{e(h)}) = \frac{1}{R_{e(h)}} \exp\left(-\frac{\rho_{e(h)}}{R_{e(h)}}\right) \quad (4.13)$$

$\Phi_{\alpha\beta}(\rho, z_e, z_h)$ est la fonction d'onde de l'exciton. $U_e(z_e)$ et $U_h(z_h)$ désignent respectivement les fonctions d'ondes non perturbées des électrons et des trous dans le puits quantique.

La force d'oscillateur d'un exciton localisé est proportionnelle à la quantité : $J = \left| \int \Psi(r, r) dr \right|^2$

Puisqu'il est possible de séparer chacune des contributions, la quantité J devient alors :

$$J = I_{eh}^2 \cdot \left| \int \Phi_{\alpha\beta} \right|^2 \cdot \left| \int F_e(r)F_h(r)rdrd\theta \right|^2$$

I_{eh} est le recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou le long de l'axe z. En utilisant la relation précédente, on peut écrire :

$$\int F_e(r)F_h(r)rdrd\theta = 2\pi \int \frac{1}{R_e R_h} \exp\left(-r\left(\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_h}\right)\right) r dr = \frac{2\pi R_e R_h}{(R_e + R_h)^2} \quad (4.14)$$

En tenant compte du terme de proportionnalité $(12\omega_{LT}(k.a_B)^3 / \pi^2)$ [2] et sachant que le temps de recombinaison radiative est inversement proportionnel à la force d'oscillateur, on peut alors écrire :

$$\tau_{loc} = 3 \left[16\omega_{LT}(k.a_B)^3 I_{eh}^2 \frac{R_e^2 R_h^2}{(R_e + R_h)^4} \right]^{-1} \quad (4.15)$$

ω_{LT} est le splitting longitudinal-transversal de l'exciton dans le massif, $k=2\pi n/\lambda_0=nk_0$, où n est l'indice de réfraction et λ_0 la longueur d'onde du rayonnement dû à la transition excitonique dans le vide. τ_{loc} est le temps de recombinaison radiative en tenant compte de la localisation. Sachant que le temps de recombinaison radiative des excitons libres s'écrit :

$$\tau_0 = \frac{1}{2} \left[\frac{k\omega_{LT}a_B^3}{a_{\perp}^2} I_{eh}^2 \right]^{-1} \quad (4.16)$$

a_B est le rayon de Bohr de l'exciton dans le massif et a_{\perp} celui du puits quantique. Il vient :

$$\frac{\tau_{loc}}{\tau_0} = \frac{3(R_e + R_h)^4}{8(ka_{\perp}R_eR_h)^2} \quad (4.17)$$

Comme il est impossible de connaître la forme du potentiel de localisation, l'hypothèse la plus simple est de prendre $R_e=R_h$. En prenant $a_{\perp} = 3.0 \text{ nm}$ et $k_0=1.8 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$, cette hypothèse conduit à un temps de recombinaison radiative des excitons localisés environ 200 fois supérieur à celui des excitons libres.

1.2.2 Etude en température du temps radiatif en tenant compte de la localisation

Afin d'étudier quantitativement l'influence de la température sur le temps de déclin en prenant en compte les excitons localisés et les excitons libres, on peut appliquer un modèle simple dans lequel les populations d'excitons libres et localisés sont en équilibre thermique. Ce modèle a été proposé par Citrin et al. [4,5]. L'évolution en température du taux global de déclin des excitons libres et localisés est alors donné par :

$$\Gamma = \frac{N_{loc}\Gamma_{loc} + N_{fr}\Gamma_{fr}}{N_{loc} + N_{fr}} \quad (4.18)$$

N_{loc} et N_{fr} désignent respectivement le nombre d'excitons localisés et le nombre d'excitons libres. Pour $T > 1 \text{ K}$, Γ_{fr} est le taux recombinaison des excitons libres explicité dans la section précédente.

$$N_{loc} = N_D \exp \left[\frac{|E_{loc}|}{k_B T} \right] \quad (4.20)$$

Où N_D correspond à la densité effective de défauts et E_{loc} l'énergie de localisation. Quant au nombre d'excitons libres, il évolue proportionnellement à la température selon la relation suivante :

$$N_{fr} = \frac{4Mk_B T}{2\pi\hbar^2} \quad (4.21)$$

A haute température, ($N_{fr} \gg N_{loc}$), le temps de déclin s'écrit simplement de la manière suivante :

$$\tau(T) = \frac{1}{2\Gamma_{fr}} \left(1 + \frac{N_D\Gamma_{loc}}{N_{fr}\Gamma_{fr}} \right)^{-1} \quad (4.22)$$

Ainsi, même à haute température, le déclin de la luminescence dépend de la densité de défauts d'interface.

La figure 4.1 représente l'évolution de la durée de recombinaison radiative en fonction de la température pour différentes valeurs de l'énergie de localisation. Afin de visualiser l'effet de la localisation, nous avons utilisé les paramètres de GaAs qui sont bien connus contrairement à ceux de GaN. Dans ce cas, $\Gamma_{loc}=0.0046 \text{ ps}^{-1}$. Γ_{fr} dépend de la température et varie entre 0.05 ps^{-1} (5K) et $9.2 \cdot 10^{-4} \text{ ps}^{-1}$ (300K) [4]. La courbe du comportement en température du temps de recombinaison radiative met en valeur deux domaines. A basse température, le temps de recombinaison radiative reste à peu près constant, puis croît de manière drastique à partir d'une certaine température dépendant de la valeur de l'énergie de localisation. Ce palier à basse température est caractéristique du phénomène de localisation. Lorsque la température augmente, les excitons se comportent comme des excitons libres.

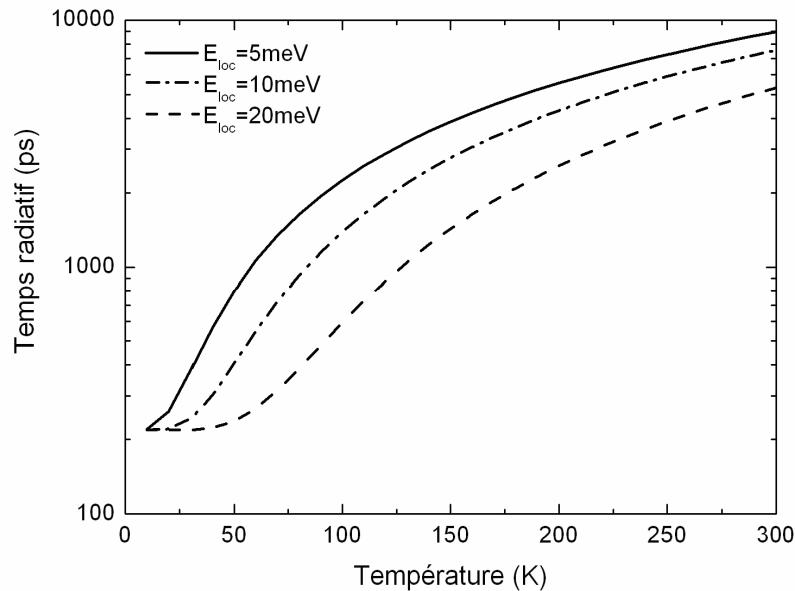


Fig.4.1 : Evolution du temps radiatif des excitons en fonction de la température pour différentes énergies de localisation dans le cas de puits quantiques GaAs/AlGaAs.

2. Puits quantiques épitaxiés sur substrat saphir : échantillon D173

2.1 Analyse temporelle des spectres en fonction de la puissance

Rappelons que l'échantillon D173 est constitué de 8 puits quantiques identiques, épitaxiés sur un substrat saphir. Ils ont une largeur de 2.5 nm et la composition en aluminium de la barrière

est 0.13. La photoluminescence résolue en temps a été examinée en fonction de la puissance d'excitation et de la température.

Les spectres reportés sur la figure 4.2 sont issus d'expériences (à $T=10K$) de photoluminescence résolue temporellement en fonction de l'intensité d'excitation. Il est possible d'obtenir soit l'évolution spectrale de l'intensité de photoluminescence (figure 4.2a), soit son évolution temporelle (figure 4.2b).

Avec l'augmentation de la puissance d'excitation, on s'attend à un décalage de l'énergie d'émission du puits. Rappelons succinctement les phénomènes susceptibles de modifier l'énergie d'une transition excitonique lors d'une étude en puissance.

Le phénomène d'écrantage n'est pas le seul phénomène susceptible de décaler les raies d'émission du puits. D'autres mécanismes physiques peuvent intervenir:

- (i) Effet du remplissage de bandes. A forte densité d'excitation, les sous-bandes d'énergie sont peuplées par les porteurs photocréés. Ce peuplement entraîne un décalage vers les hautes énergies de la raie d'émission du puits.
- (ii) L'effet de renormalisation du gap (en anglais BGR). A forte densité d'excitation, l'interaction coulombienne entre les porteurs libres du puits induit une diminution du gap du matériau. Contrairement aux effets d'écrantage et de remplissage de bande, l'effet BGR engendre un décalage en énergie E_{BGR} , de la raie de photoluminescence du puits vers les basses énergies. Il est calculé en utilisant la loi universelle suivante [8] :

$$\frac{E_{BGR}}{E_{2D}} = -1.67 r_{2D}^{-0.71} \quad (4.23)$$

Où E_{2D} est l'énergie de liaison de l'exciton dans un potentiel de confinement bidimensionnel, et r_{2D} un nombre sans dimension appelé « distance inter-particule ». Il est déduit du rayon de Bohr a_B de l'exciton dans un système 2D par l'expression $r_{2D} = (\pi n a_B^2)^{-1/2}$ [8], où n désigne la densité totale de paires électron-trou.

La figure 4.2a montre que les spectres de photoluminescence de l'échantillon sont identiques aux spectres de photoluminescence mesurés en régime continu. Dans ce cas l'énergie de transition du puits quantique est située à 3558 meV, avec une largeur à mi-hauteur de 20 meV. En revanche on remarque que l'émission du GaN massif est moins riche en pics de luminescence que celle obtenue en régime continu. La comparaison avec la figure 3.7 du chapitre 3 montre que les pics S_1 , S_2 et S_3 correspondant respectivement aux recombinaisons $A^0X_A^{(n=1)}$, $D^0X_A^{(n=1)}$ et $D^0X_B^{(n=1)}$, sont confondus en un seul pic dans les spectres issus de la photoluminescence résolue en temps. Cela peut être dû au fait qu'en TRPL, la puissance

d'excitation est beaucoup plus forte. On constate que l'augmentation de la puissance d'excitation ne modifie ni la forme du spectre d'émission en énergie ni le temps de déclin de la luminescence (fig. 4.2 b).. Ces résultats sont dus à la faible épaisseur du puits pour lequel les énergies de transition sont peu sensibles à l'effet Stark. Cette observation confirme les résultats de photoluminescence sous excitation continue que nous avons exposés dans le chapitre précédent.

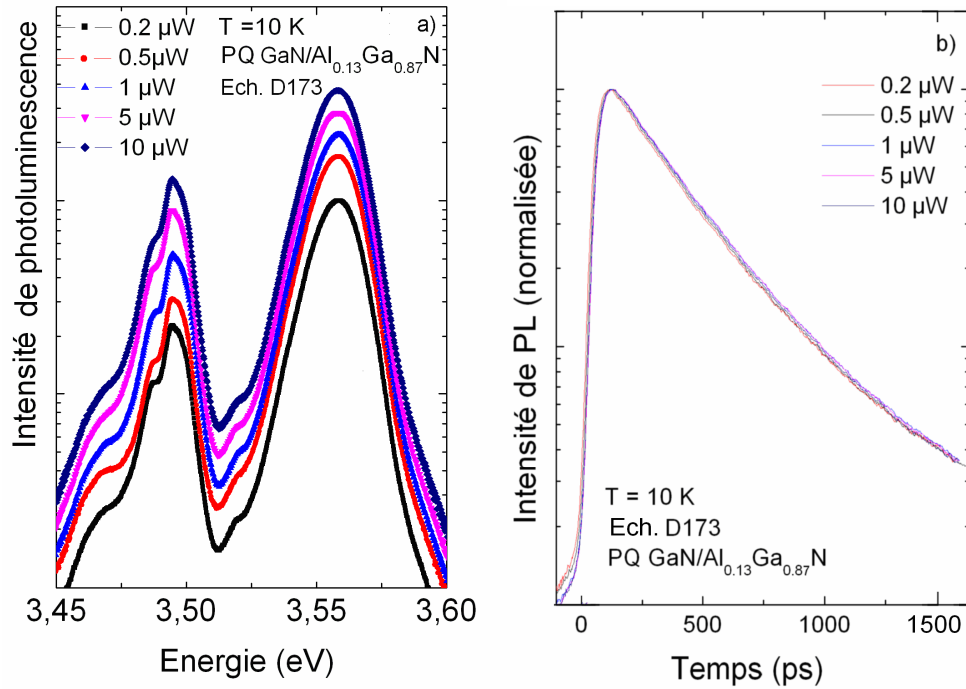


Fig. 4.2 : (a) Evolution du spectre d'émission (décalé verticalement pour plus de lisibilité) en fonction de la puissance d'excitation. Les spectres ont été obtenus en intégrant les mesures de TRPL sur toute la plage temporelle (i.e. 0-1600ps). (b) Evolution de la TRPL (normalisée et mesurée au niveau de l'énergie d'émission du puits) en fonction de la puissance d'excitation.

Est représenté sur la figure 4.3, le comportement de la photoluminescence résolue temporellement et normalisée, à T=10K, en fonction de l'énergie de détection pour la puissance d'excitation correspondant à 0.5μW. En réalité, les spectres de TRPL ont été intégrés sur un faible intervalle d'énergie de détection de 10 meV.

On constate que le temps de déclin augmente à mesure que l'énergie de détection diminue. Ceci est dû à un temps de recombinaison plus long pour les excitons localisés sur des états de plus basse énergie correspondant à des fluctuations de largeur de puits, ou à des fluctuations de composition et de contrainte [6]. Un ajustement avec plusieurs exponentielles du déclin de

la photoluminescence sera effectué. Inversement, plutôt que d'intégrer sur une très faible plage d'énergie, nous avons, cette fois-ci, intégré sur une très faible plage temporelle afin d'étudier l'évolution du pic de PL en fonction du temps. L'intégration de l'intensité de photoluminescence est effectuée sur toute la gamme d'énergie de détection et sur un intervalle de temps de 4 ps pour différents temps allant de 0 à 2000 ps (fig. 4.4).

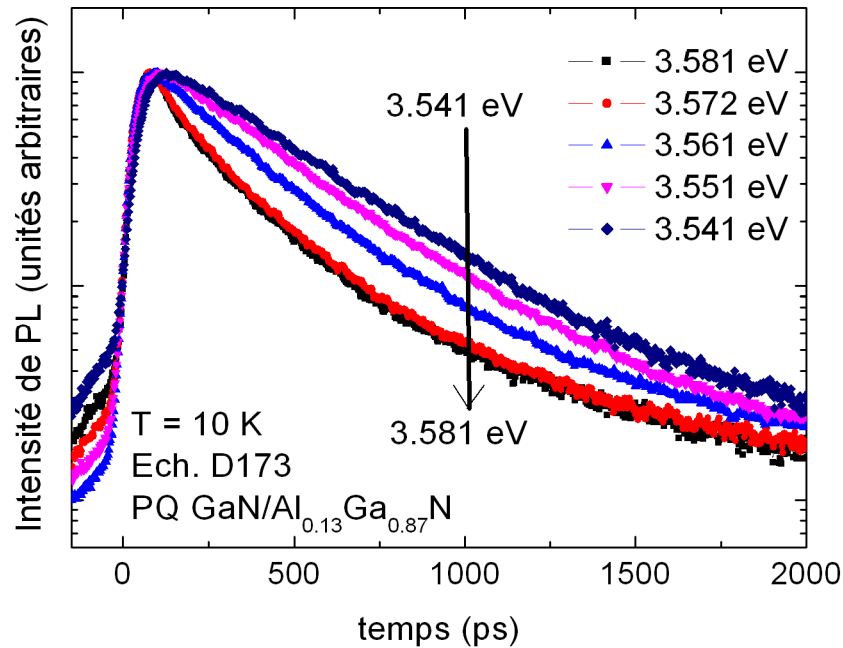


Fig. 4.3 : Evolution des courbes de TRPL pour différentes énergies de détection situées au voisinage du pic d'émission du puits ($P = 0.5 \mu\text{W}$).

La figure 4.4a représente l'évolution de la position du pic de photoluminescence en fonction du temps qui s'est écoulé après le pulse d'excitation et le comportement des spectres de photoluminescence pour différentes plages temporelles. Pour des délais courts, la forme du spectre de photoluminescence est identique à celui que l'on peut mesurer en régime continu. Pour des temps plus longs, le signal est déformé, et il en résulte un décalage du maximum du pic de photoluminescence.

On constate qu'au cours du temps, on observe un décalage de 6 meV vers les basses énergies. Ce décalage peut être expliqué par un très faible écrantage du champ électrique pour des délais très courts, mais aussi par un phénomène de remplissage des bandes [7]. Le décalage est en partie interprété comme écrantage partiel, aux temps courts, du champ électrique interne dans le puits quantique par un dipôle créé par l'accumulation des électrons et des trous des deux cotés du puits. Cet écrantage est rendu possible par une faible probabilité de recombinaison.

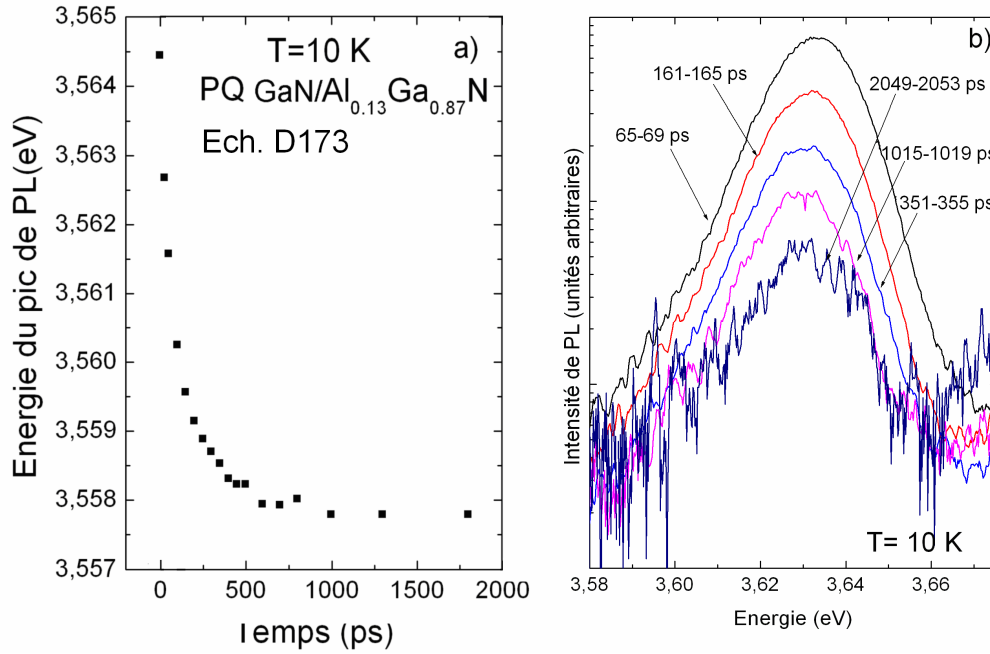


Fig. 4.4 : (a) Evolution du pic de photoluminescence en fonction du temps. (b) Spectres de photoluminescence pour différentes plages temporelles.

2.2 Analyse temporelle de la photoluminescence en fonction de la température

Le déclin de la photoluminescence des puits quantiques à base de nitrures est supposé non exponentiel à cause du phénomène de localisation induit par du désordre dans le puits, mais également à cause de l'écrantage. On rappelle que les spectres sont simulés par une somme de deux voire 3 exponentielles à laquelle on rajoute un bruit résiduel. Par conséquent, afin de tenir compte du bruit résiduel, il est nécessaire d'ajuster les spectres non normalisés. D'autre part, on ajuste les spectres temporels mesurés à différentes énergies. On constate, d'après les figures 4.2a et 4.4b que l'allure spectrale de l'émission est une fonction gaussienne. Par conséquent, les amplitudes relatives ($A_i/\sum_i A_i$) des différentes exponentielles temporelles pour les différentes énergies de détection suivent le même comportement. Aux énergies de détection e_+ et e_- , les amplitudes relatives des exponentielles sont plus faibles que celle obtenues au niveau de l'énergie de détection e_0 . Rappelons que e_0 désigne l'énergie du maximum du pic de photoluminescence et $e_{\pm}=e_0\pm\text{FWHM}/2$. Comme l'émission du puits ne commence pas à $t=0$ ps, on introduit un temps t_0 qui traduit ce décalage. t_0 correspond à l'instant où est initialisé le déclin de la photoluminescence. Finalement, les courbes expérimentales de TRPL sont ajustées selon le modèle suivant (sachant que le bruit résiduel est noté y_0) :

$$I(t) = y_0 + \sum_i A_i \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_i}\right) \quad (4.23)$$

Par la suite, lorsque l'on analysera les spectres de TRPL, on notera τ_1 le temps le plus court. Ce temps est associé au temps de capture des excitons libres sur les états localisés. Le second temps noté τ_2 , plus long, correspond au temps de déclin de la PL. C'est celui-ci que l'on étudie avec la température. Enfin, s'il est nécessaire d'introduire un temps τ_3 , celui-ci est beaucoup plus long que les deux premiers et sa justification a été donnée dans le chapitre 2.

Cas de la TRPL à 10 K

			Transferts liés		Excitons libres et liés		Alimentation par la barrière		
	y_0	t_0	A_1	τ_1	A_2	τ_2	A_3	τ_3	$A_2/\sum_i A_i$
e_+	5	104	7555	160	3871	340	400	1500	0.32
e_0	11	125	5779	160	14271	360	1194	1537	0.67
e_-	5	144	473	160	9823	370	550	1500	0.9

Tableau 1 Paramètres d'ajustement des courbes des TRPL au voisinage du pic d'émission à $T=10K$ (les temps τ_i sont exprimés en ps).

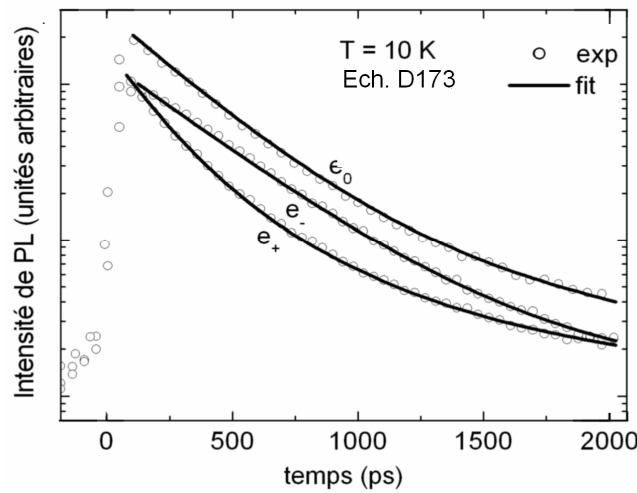


Fig 4.5 : Courbes de TRPL à 10K au voisinage de l'énergie d'émission du puits ($e_-=3547$ meV, $e_0=3555$ meV et $e_+=3562$ meV). Les courbes noires correspondent à un ajustement par une somme de 3 exponentielles.

A $T=10$ K, pour le puits, l'ajustement des courbes de TRPL par une biexponentielle est impossible sur tout l'intervalle 0-2200 ps. Il est donc nécessaire d'introduire un troisième

temps, noté τ_3 . B. Gil et al. ont étudié des multipuits quantiques de GaN/AlGaIn d'épaisseur 2.6 nm et dont la composition de la barrière est 0.11 [10]. Dans leur article, leurs mesures sont également ajustées avec une somme de trois exponentielles. Notons que l'ajustement des données donne une précision de ± 100 ps pour τ_3 et ± 10 ps sur τ_2 et ± 5 ps pour τ_1 .

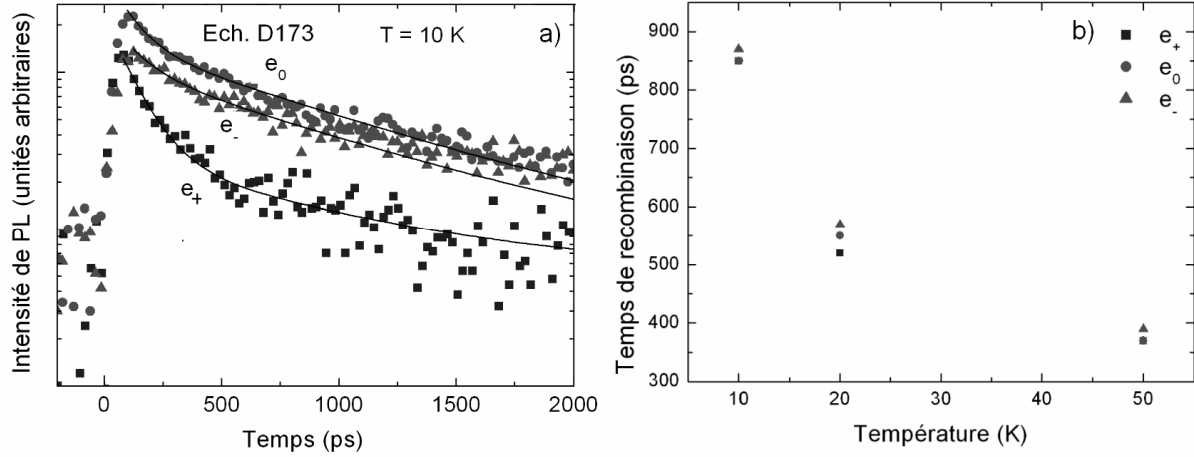


Fig. 4.6 : (a) Spectres de TRPL relatifs à l'émission de la barrière (à 3732 meV) à $T=10$ K (les courbes noires correspondent à un ajustement par une somme de 2 exponentielles) (b) Temps de déclin au voisinage de l'énergie d'émission de la barrière en fonction de la température.

Afin d'expliquer la provenance de ce temps τ_3 , une étude en température de la TRPL a été effectuée sur la barrière comme nous pouvons le voir sur la figure 4.6a. On constate que le temps de déclin τ_2 de la photoluminescence de la barrière s'effondre très rapidement dès 50 K. On obtient alors à 10 K des temps τ_2 relativement importants, de l'ordre de la nanoseconde correspondant bien au temps τ_3 du puits. Ainsi les porteurs qui se trouvent dans la barrière viennent réalimenter en porteurs les niveaux du puits contribuant à l'augmentation du temps de déclin dans le puits par l'apparition d'un troisième temps.

Influence de la température

A partir de 50 K, le déclin de la photoluminescence est mono-exponentiel. Cela vient peut-être du fait qu'à partir de 100 K, les excitons ne sont plus localisés. Puis, à partir de 200 K on trouve deux constantes de temps. On devrait s'attendre à un temps de déclin constant à basse température, caractéristique de la localisation des excitons, suivi d'un effondrement de celui-ci à partir d'une certaine température où l'on a affaire à des excitons libres. Cependant, la courbe fig. 4.7.a met en évidence trois domaines. Dans la première région allant de 0 à 50 K, on observe une augmentation importante du temps de déclin en fonction de la température

entre 300 et 600 ps. Dans la seconde région, allant de 50 à 175 K, on observe une stabilisation du temps de déclin à 600 ps. Enfin, la troisième région, située au-dessus de 175 K, est caractérisée par une diminution rapide du temps de déclin, qui témoigne de la domination du temps radiatif jusqu'à 175 K.

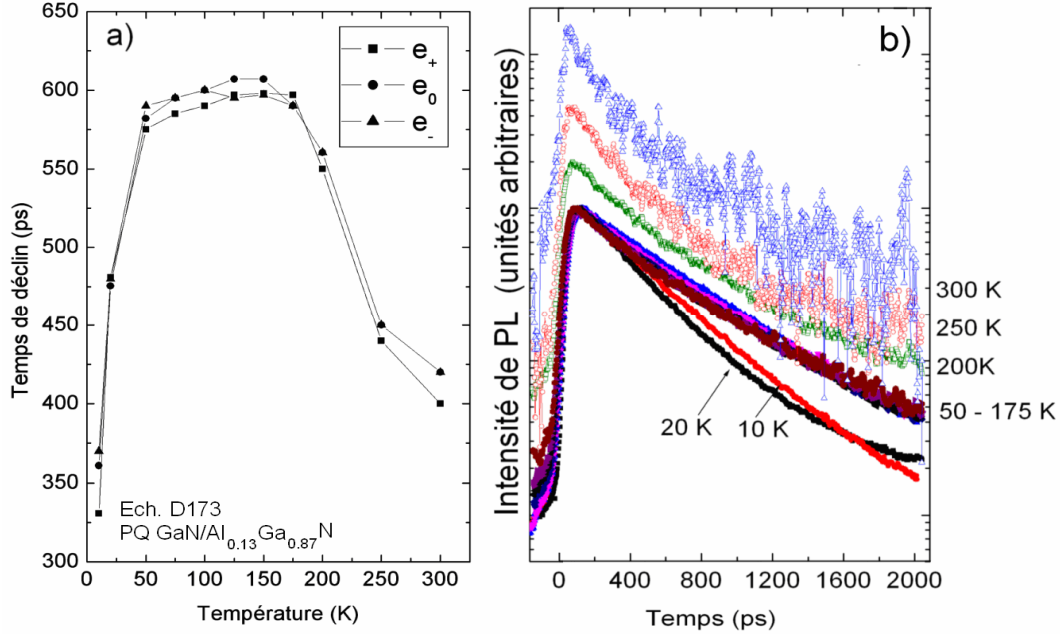


Fig. 4.7 : Evolution du temps de déclin correspondant à l'émission du puits quantique pour les trois énergies de détection e_+ , e_0 et e_- (comme expliqué ci-dessus), en fonction de la température (fig. 4.7a). Evolution de la TRPL détectée en e_0 en fonction de la température (fig. 4.7b).

Ce comportement particulier du temps de déclin en fonction de la température a également été observé par Gallart et al. sur des puits quantiques de GaN/AlGaN [11]. L'échantillon qui a été étudié par Gallart et al. est composé d'un seul puits quantique de GaN, de 2.07 nm, soit 8 ML de largeur. Les échantillons ont été épitaxiés sur un substrat saphir et la composition en aluminium de la barrière est 0.07. La largeur de la barrière est de 30 nm. Sur cet échantillon, le temps de déclin à basse température est de 300 ps et augmente jusqu'à atteindre un maximum de 500 ps à 50 K. Puis il se stabilise à cette valeur pour diminuer à partir de 100 K. Gallart et al. attribuent alors l'augmentation du temps de déclin entre 0 et 50 K à un mécanisme de dépiégeage des porteurs localisés sur des fluctuations de potentiel induites par le désordre dans la barrière. Quand la température augmente, les porteurs s'échappent de ces pièges et viennent « réalimenter » la transition du puits quantique. Gallart et al. écrivent alors le temps de déclin comme : $\tau_{PL} = \tau_R + \tau_{NR} - \tau_F$ où τ_F est le temps caractéristique associé au phénomène décrit précédemment. Lorsque la température augmente τ_F diminue. L'ajustement

de leurs spectres de TRPL les conduit à un temps radiatif τ_R de 0.58 ns et $\tau_F = 3.5$ ns. Nos résultats sont cohérents avec le travail publié puisque nos ajustements ont conduit à $\tau_3 = 1.5$ ns. La figure 4.8 montre que le temps radiatif est de 0.4 ns.

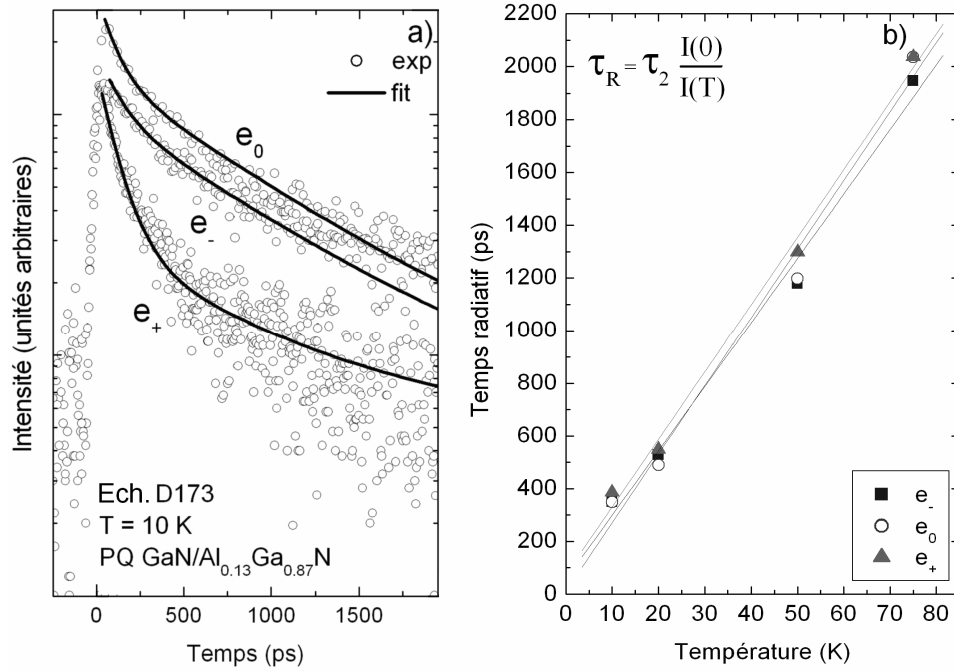


Fig. 4.8 : (a) Courbes de TRPL à 10K au voisinage de l'énergie d'émission du puits (les traits continus correspondent à un ajustement par une somme de 3 exponentielles). (b) Evolution du temps radiatif pour les faibles températures pour différentes énergies de détection.

La figure 4.9 représente l'évolution du temps radiatif en fonction de la température de 10 jusqu'à 100 K pour différentes énergies de détection.

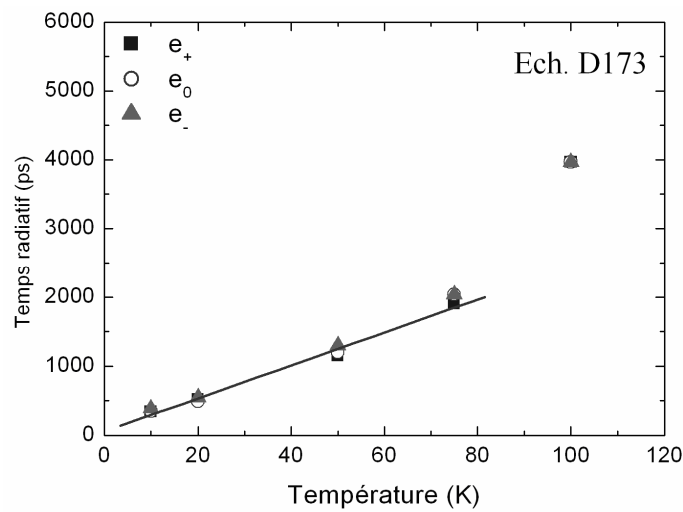


Fig. 4.9 : Evolution du temps radiatif en fonction de la température depuis 10 K jusqu'à 80 K pour différentes énergies de détection.

Nous avons représenté le temps radiatif jusqu'à 100K pour montrer qu'à partir d'une certaine température, le temps radiatif n'évolue plus linéairement en fonction de la température. On sait que $\tau_R(T) = \tau_{PL}(T) \cdot I_0/I(T)$. Or l'intensité de la photoluminescence décroît en fonction de la température. C'est pourquoi le temps radiatif augmente très rapidement en fonction de la température.

3. Puits quantiques épitaxiés sur substrat de silicium

3.1 Echantillon A466

Rappelons que l'échantillon A466 est constitué de 4 puits de largeurs, 1.0 nm, 2.5 nm, 5.2 nm et 7.8 nm qui ont été épitaxiés sur un substrat de silicium. La composition en aluminium de la barrière est de 0.11.

3.1.1 Identification des pics de photoluminescence

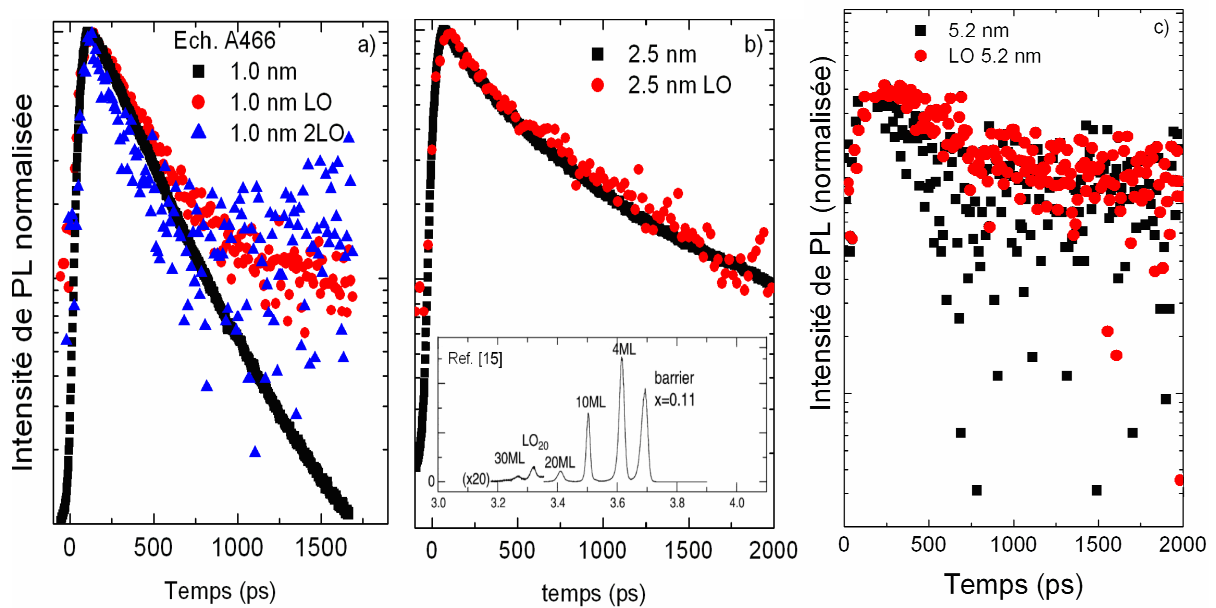


Fig.4.10 : Comparaison courbes de TRPL mesurées au niveau de l'énergie d'émission des puits et de leurs répliques phonons (fig. a : puits de 1.0 nm, fig. b : puits de 2.5 nm ; fig. c : puits de 5.2 nm).

Une comparaison des spectres de photoluminescence montre que les spectres obtenus en régime continu sont sensiblement identiques à ceux obtenus en régime dépendant du temps. Pour une puissance d'excitation de 0.5 μ W, on repère les pics suivants :

- L'émission de la barrière/buffer de $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ à 3.708 eV de largeur à mi-hauteur 24 meV.
- L'émission du puits de 10 Å (4ML) à 3.622 eV avec une largeur à mi-hauteur de 23 meV.

Sa réplique phonon 1 LO à 3.531 eV et sa réplique phonon 2 LO à 3.445 eV. Des comportements temporels identiques aux énergies de ces trois pics confirment l'identification des pics. (confère figure 4.10a) [15].

- L'émission du puits de 25 Å (10 ML) à 3.509 eV avec une largeur à mi-hauteur de 14 meV. Sa réplique phonon 1 LO à 3.408 eV. L'étude temporelle permet encore de conforter l'attribution de ce pic, dont l'évolution temporelle est identique à celle correspondant au pic d'émission du puits de 25 Å (confère fig. 10b).

- L'émission du puits de 52 Å (20 ML) à 3.375 eV avec une largeur à mi-hauteur de 19 meV. Sa réplique phonon 1 LO 3.279 eV. Ainsi le pic situé à 3.279 eV est plutôt attribué à la réplique 1LO du puits de 5.2 nm (20ML) qu'à l'émission du puits de 7.8 nm (30ML).

Leroux et al. [15] ont déjà mené des expériences de photoluminescence en régime continu sur le même échantillon comme le montre le spectre placé en encart au niveau de la figure 4.10b.

3.1.2 Etude en fonction de la puissance

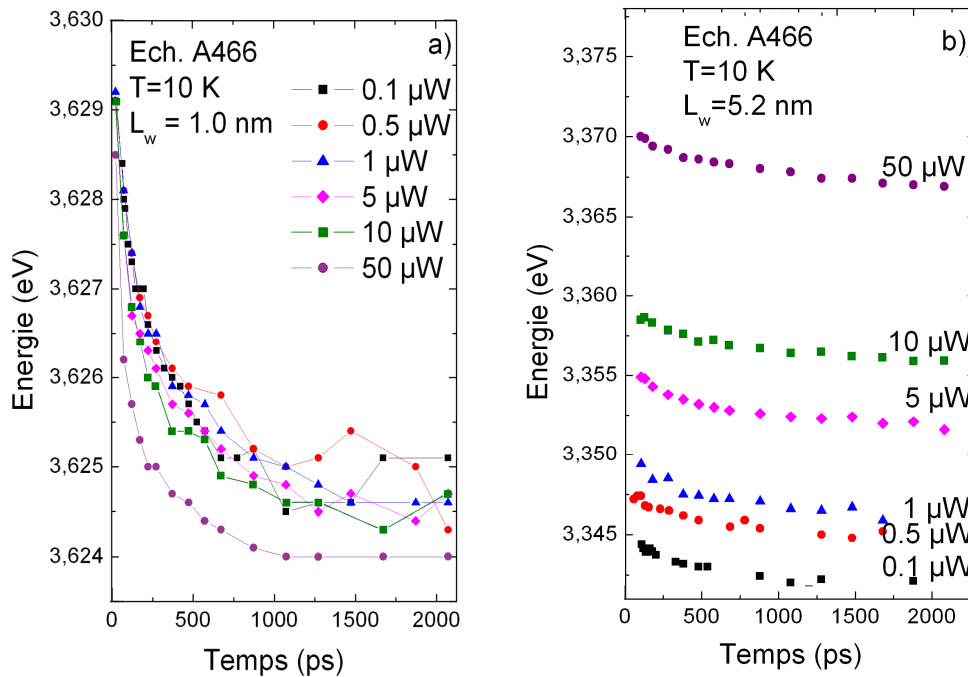


Fig. 4.11 : Evolution de l'énergie du pic de photoluminescence en fonction du temps (fig. 4.11a : $L_w = 1.0$ nm, fig. 4.11b : $L_w = 5.2$ nm).

L'écrantage du champ électrique diminue avec le temps à cause de la recombinaison des électrons et des trous. Aux temps courts, l'écrantage qui est important, réduit le champ électrique. Lorsque le temps augmente, les porteurs se recombinent radiativement et n'écrangent plus le champ électrique. Dans la figure ci-dessus, le spectre de TRPL a été intégré sur toute la gamme d'énergie et sur une fenêtre de temps de 4 ps. On effectue cette

opération pour différents temps dans l'intervalle 200 à 2100 ps. On obtient alors des spectres en énergie sur lesquels on repère l'énergie du pic de photoluminescence des puits. On réitère l'opération pour toutes les puissances d'excitation allant de 0.1 à 50 μW . Afin d'illustrer l'effet de la puissance d'excitation sur l'émission, nous avons choisi de réaliser cette étude pour les puits de largeur 1.0 et 5.2 nm comme nous pouvons le voir sur la figure 4.11.

On constate que pour le puits de 1.0 nm, l'évolution de l'énergie de transition des excitons est presque indépendante de la puissance d'excitation. On observe un décalage de 5 meV entre l'énergie correspondant au temps le plus court et celle correspondant au temps le plus long. Par contre pour le puits de 5.2 nm, la figure 4.11b met en évidence un écrantage du champ électrique quasi permanent. On constate que pour des temps longs, l'énergie de transition à haute puissance ne tend pas vers l'énergie de transition à basse puissance. Cela s'explique par le faible délai entre les impulsions. Lorsque la largeur du puits augmente, la force d'oscillateur diminue fortement et le temps de recombinaison des porteurs devient alors comparable à la durée entre chaque impulsion. Malheureusement, ceci n'étant pas possible sur le banc d'expérience, on a l'établissement d'un régime quasi permanent : la totalité des porteurs n'a plus le temps de se recombiner avant que de nouveaux porteurs ne soient injectés. En effet la fréquence de répétition du laser étant de 80 MHz la durée entre chaque impulsion est de 12.5 ns.

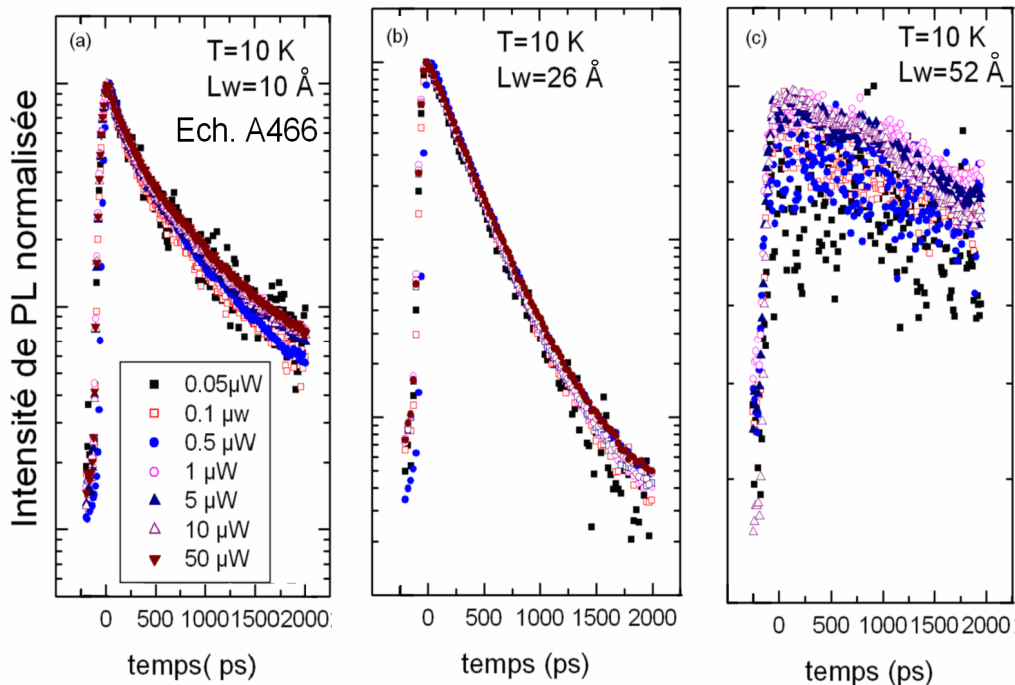


Fig. 4.12 : Courbes de TRPL en fonction de la puissance d'excitation pour différentes largeurs de puits. (fig.4.12a : $L_w = 10 \text{ \AA}$, fig. 4.12b : $L_w = 26 \text{ \AA}$, fig. 4.12c : $L_w = 52 \text{ \AA}$).

Est représentée sur la figure 4.12 l'évolution temporelle du signal de photoluminescence, pratiquement indépendante de la puissance d'excitation quelle que soit la largeur du puits quantique.

3.1.3 Evolution en fonction de la température

3.1.3.1 Etude du puits de 1.0 nm

Sont tracés sur la figure 4.13 l'évolution de l'intensité de photoluminescence en fonction de la température ainsi que les temps de déclin (τ_2) correspondants. Sur la figure 4.13a, on constate que le comportement des spectres de photoluminescence semble être pratiquement monoexponentiel jusqu'à 75 K. A partir de 150 K, le signal de photoluminescence s'effondre très rapidement. Dans le cas du puits de 1.0 nm, un troisième temps τ_3 (égal à 1500 ps) est nécessaire pour ajuster correctement les courbes. Nous n'avons pas pu extraire le temps de déclin à partir de 150 K car l'émission du puits est très faible à cause des processus non-radiatifs. On constate que le temps de déclin de la luminescence stagne autour de 300 ps jusqu'à 50 K, puis diminue très rapidement en fonction de la température. Nous analyserons par la suite cette évolution.

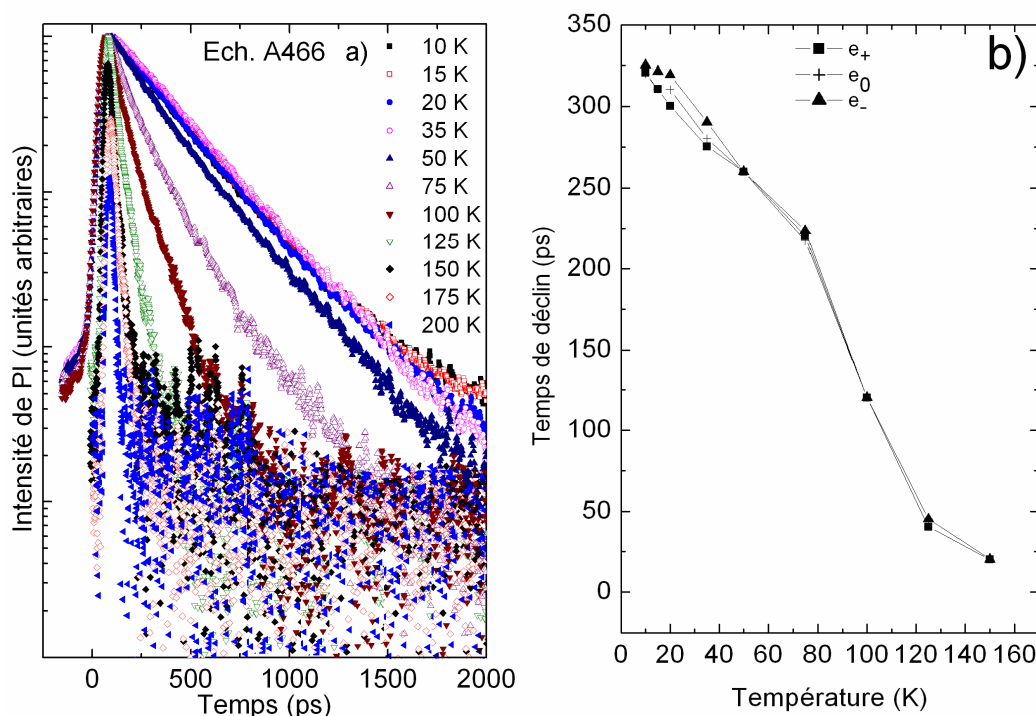


Fig. 4.13 : (a) Evolution des courbes de TRPL en fonction de la température. (b) Evolution du temps de déclin en fonction de la température pour différentes énergies de détection.

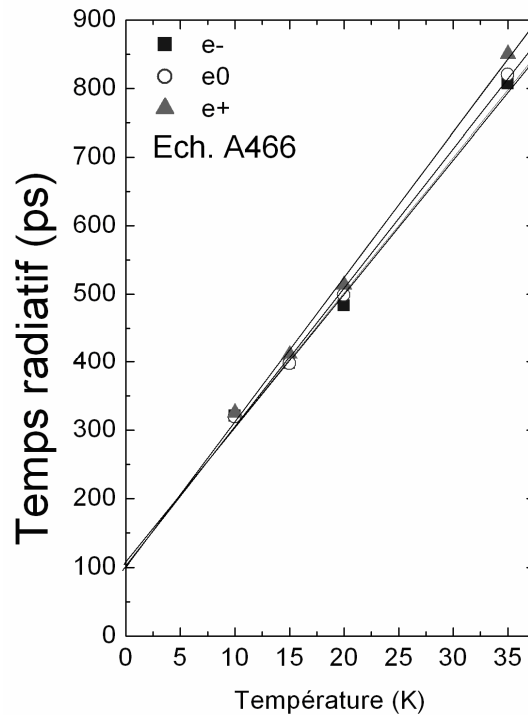


Fig. 4.14 : Evolution du temps radiatif aux basses températures pour différentes énergies de détection.

La figure 4.14 représente l'évolution du temps radiatif entre 0 et 35 K. La raison pour laquelle nous avons choisi de représenter le temps radiatif entre 0 et 35 K est qu'à partir de 35K, le temps radiatif n'évolue plus linéairement car les processus non radiatifs dominent très rapidement. On trouve une pente qui se situe autour de $21 \pm 1 \text{ ps/K}$. Puisque $d\tau/dT = 2 M k_B / (\hbar k_0)^2 \tau_0 \sim 8.56 \tau_0$, on en déduit une valeur moyenne de τ_0 (obtenue en moyennant les valeurs obtenues aux différentes énergies de détection) de $2.3 \pm 0.2 \text{ ps}$.

3.1.3.2 Etude du puits de 2.5 nm

La figure 4.15 représente l'évolution de la photoluminescence résolue en temps en fonction de la température de l'échantillon, ainsi que celle du temps de déclin τ_2 . La figure 4.15a montre que le spectre de photoluminescence ne présente pas de comportement monoexponentiel de 10 à 200K. Le signal s'effondre très rapidement dès 75K comparativement à celui du puits de 1.0 nm. Le temps de déclin de 550 ps est supérieur à celui du puits de 1.0 nm car lorsque l'épaisseur du puits augmente, la force d'oscillateur diminue. Elle est également supérieure à celle du puits épitaxié sur saphir, de même épaisseur mais dont la composition de la barrière est de 0.13. Cela peut être expliqué par le fait que lorsque la composition en aluminium dans la barrière augmente, l'intensité du champ électrique interne est plus importante, d'où une

diminution de la force d'oscillateur. Le temps de déclin en fonction de la température présente une tendance similaire à ce que l'on a pu observer sur le puits de largeur 1.0 nm à savoir une diminution rapide du temps de déclin en fonction de la température.

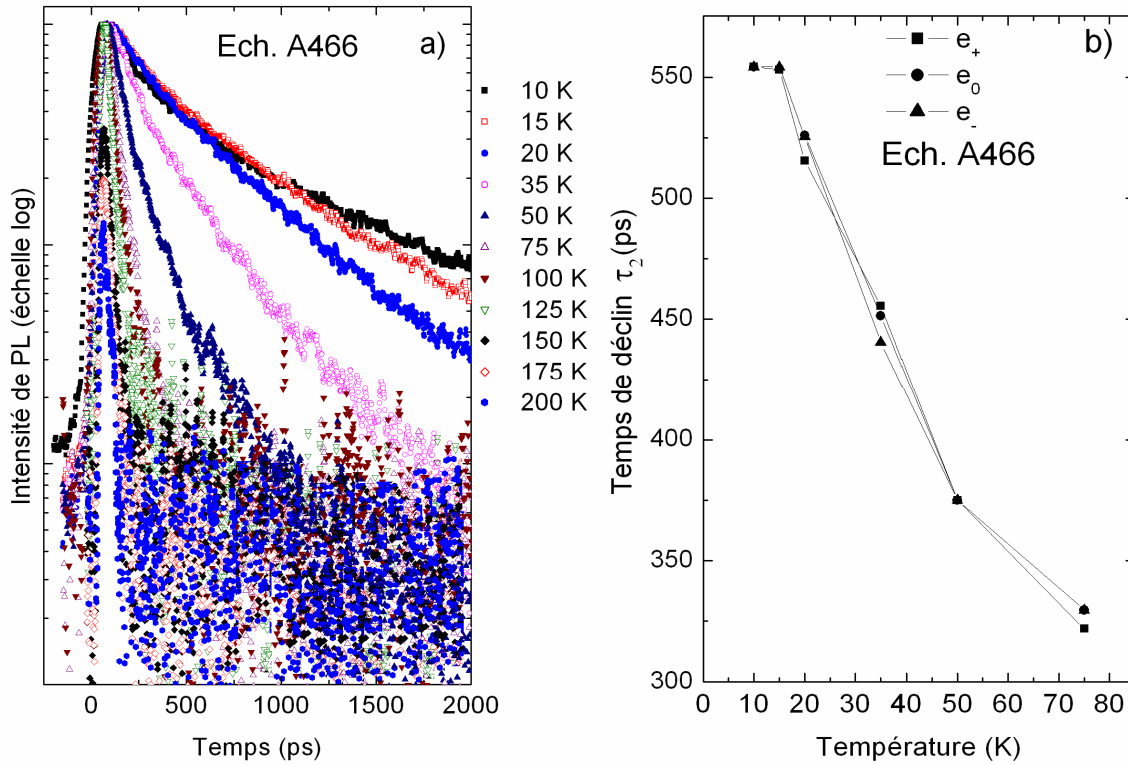


Fig. 4.15 : (a) Evolution des courbes de TRPL (mesurées au niveau du pic d'émission du puits) en fonction de la température. (b) Evolution du temps de déclin en fonction de la température pour différentes énergies de détection.

			Transferts liés		Excitons libres et liés		
	y_0	t_0	A_1	τ_1	A_2	τ_2	$A_2/\sum_i A_i$
e_+	5	50	4382	108	1513	555	0.256
e_0	11	55	3402	115	3492	556	0.5
e_-	5	48	942	108	681	556	0.41

Tableau 2 Paramètres d'ajustement des courbes des TRPL de l'échantillon A466 au voisinage du pic d'émission à $T=10K$ (les temps τ_i sont exprimés en ps).

Les observations concernant les puits de 2.5 nm sont les suivantes (confère figures 4.15 et 4.16) :

(i) entre 10 et 35 K : Les recombinaisons radiatives sont importantes mais correspondent à des recombinaisons d'excitons piégés.

(ii) entre 35 et 150 K : L'intensité intégrée et le temps de déclin décroissent : Les recombinaisons non radiatives deviennent importantes mais proviennent principalement de la recombinaison des excitons piégés.

(iii) $T > 150$ K : L'intensité du signal chute si rapidement en fonction de la température qu'il devient impossible d'extraire un temps de déclin. Le temps non radiatif devient très important devant le temps radiatif.

D'après la figure 4.16b, on trouve une pente qui se situe autour de $27 \text{ ps/K} \pm 2 \text{ ps/K}$. Ici encore, nous avons choisi de représenter le temps de vie radiatif jusqu'à 35K pour les raisons citées précédemment. Le temps radiatif évolue linéairement en fonction de la température. Puisque $d\tau/dT = 2 M k_B / (\hbar k_0)^2 \tau_0 \sim 8.56 \tau_0$, on en déduit que : $\tau_0 (e_-) = 3.2 \pm 0.1 \text{ ps}$.

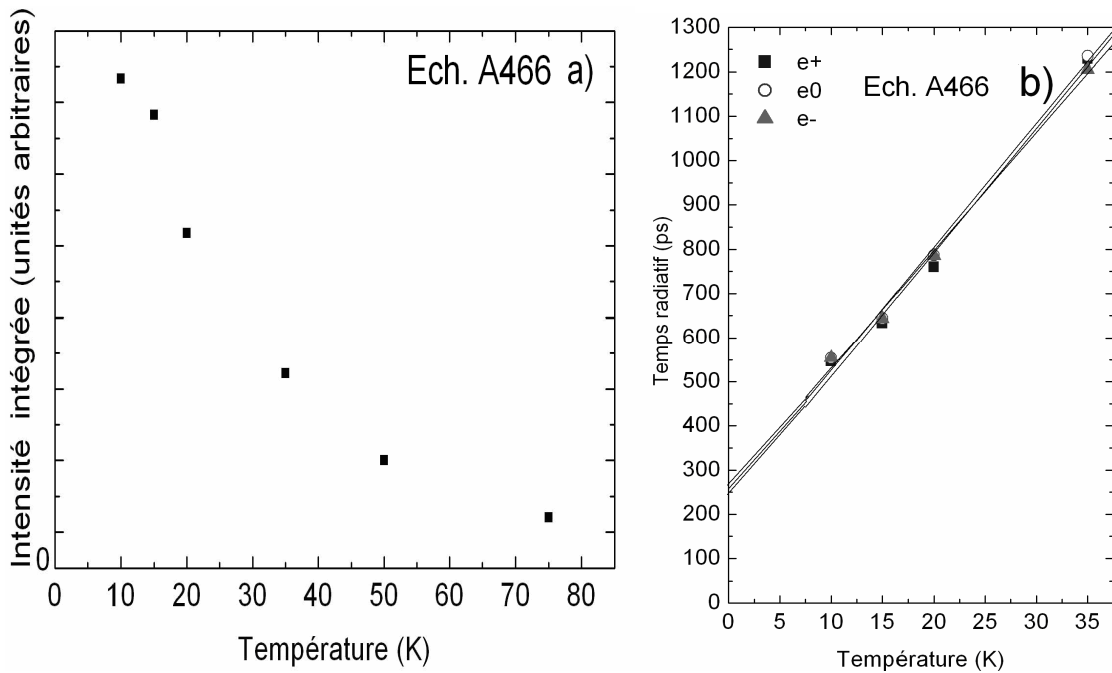


Fig. 4.16 : (a) Evolution de l'intensité intégrée en temps en fonction de la température. (b) Evolution du temps de vie radiatif pour les basses températures pour différentes énergies de détection.

3.1.3.3 Etude du puits de 5.2 nm

A 10K il est déjà très difficile d'extraire un temps de déclin comme nous le montre la figure 4.17. Avec une seule exponentielle, un temps de déclin d'environ 5000 ps a été extrait de la courbe de TRPL à 10K. De plus cette mesure n'est pas réellement significative à cause de

l'écrantage du champ quasi permanent dû au taux de répétition du laser d'excitation trop grand.

Cela met bien en évidence que sur un puits épais, la présence d'un champ électrique interne important sépare les fonctions d'onde des électrons et de trous, résultant en un temps de déclin de PL très long. Notre montage expérimental utilisant une source laser impulsionnelle à taux de répétition fixe de 80 MHz n'est plus adapté à l'étude de tels puits.

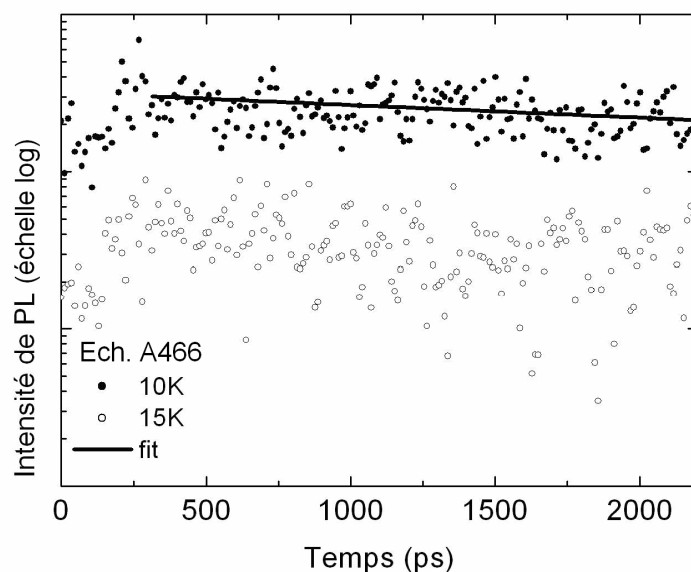


Fig. 4.17 : Courbes de TRPL à 10 et 15 K pour le cas du puits de largeur de 52 Å. La courbe en trait plein correspond à l'ajustement par une courbe monoexponentielle.

3.2 Echantillon A401

3.2.1 Analyse en fonction de la puissance d'excitation

Rappelons que l'échantillon A401 est constitué de 6 puits de largeur 2.5 nm épitaxiés sur un substrat de silicium. La composition d'aluminium de la barrière est de 0.08. Une analyse comparative montre que les spectres obtenus en régime continu sont identiques à ceux obtenus en TRPL. La figure 4.18 représente l'évolution du spectre de TRPL en fonction de la puissance d'excitation. On constate comme sur les précédents échantillons que le temps de déclin est indépendant de la puissance d'excitation.

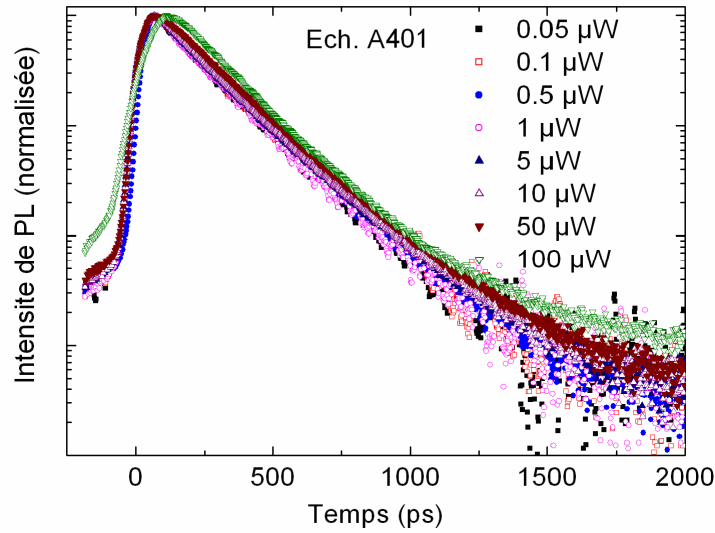


Fig 4.18 : Evolution des courbes de TRPL (mesurées au niveau du pic d'émission du puits) en fonction de la puissance d'excitation.

3.2.2 Analyse temporelle en fonction de la température

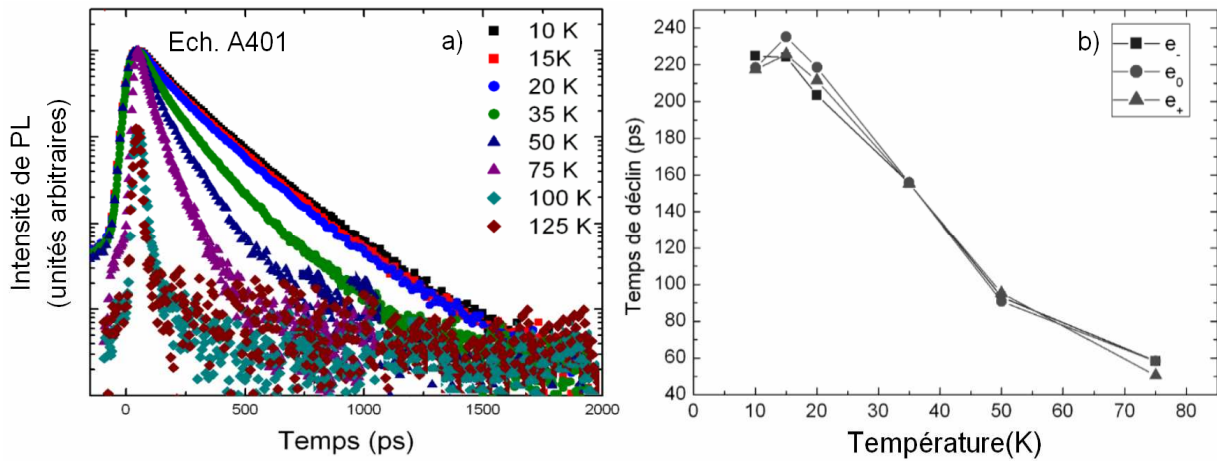


Fig. 4.19 : Evolution des courbes de TRPL en fonction de la température (fig. 4.19a) Evolution du temps de déclin en fonction de la température pour différentes énergies de détection (fig.4.19 b)

On observe la même évolution du temps de déclin en fonction de température comparativement à l'échantillon A466, avec un effondrement très rapide de l'intensité dès 75 K. Les processus non radiatifs dominent tellement rapidement que, dès 75 K, il est possible d'ajuster les courbes de TRPL avec une seule exponentielle.

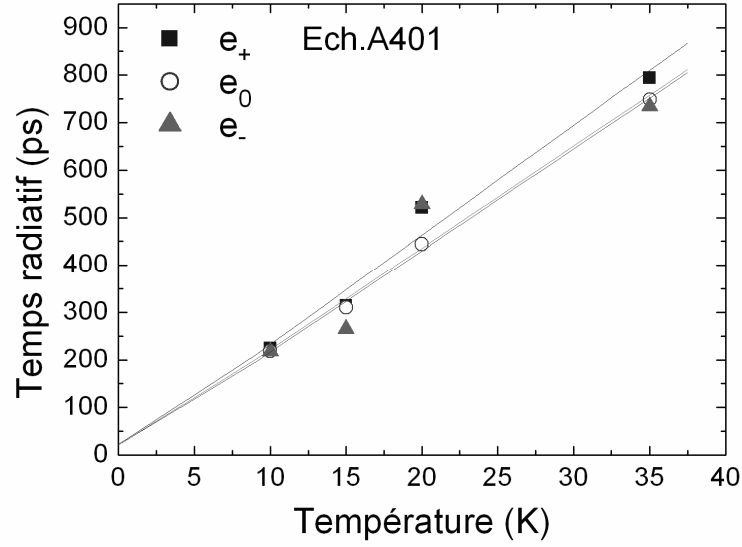


Fig. 4.20 : Evolution du temps radiatif aux basses températures

La figure 4.20 représente l'évolution du temps radiatif en fonction de la température pour différentes énergies de détection. D'après cette figure, on trouve une pente qui se situe autour de $21 \text{ ps/K} \pm 2.6 \text{ ps/K}$. Ici encore nous avons choisi de représenter le temps radiatif jusqu'à 35 K pour les raisons invoquées dans les paragraphes précédents. Ainsi, le temps radiatif évolue linéairement en fonction de la température jusqu'à 35K et puisque $d\tau/dT = 2 M k_B / (\hbar k_0)^2 \tau_0 \sim 8.56 \tau_0$, on en déduit une valeur moyenne de τ_0 (obtenue en moyennant les valeurs obtenues aux différentes énergies): $2.6 \pm 0.3 \text{ ps}$.

Conclusion

Nous avons pu extraire une tendance au niveau du comportement de la force d'oscillateur en fonction des spécificités du puits quantique. Dans la mesure où le temps radiatif est inversement proportionnel à la force d'oscillateur, on constate que pour des puits fins, la force d'oscillateur est plus importante, conformément à la théorie. Lorsque la concentration en aluminium dans la barrière augmente, l'intensité du champ électrique est plus importante. Par conséquent, le fait que le recouvrement des fonctions d'onde diminue induit un temps radiatif (τ_0) plus important. C'est ce que l'on remarque si on compare les échantillons A401 et D173 ou les échantillons A401 et A466 pour une largeur de puits de 2.5 nm. Par contre si on compare les échantillons D173 et A466, ce n'est pas le cas. Peut-être que cela provient des concentrations d'aluminium qui sont sensiblement égales.

Pour ce qui concerne les puits de 5.2 nm, le temps de déclin est très long. Ce qui pourrait correspondre à une force d'oscillateur très faible.

Notons également que la force d'oscillateur calculée par la théorie de la fonction enveloppe est égale à la moitié de celle calculée en TRPL mais est dans le même ordre de grandeur que celle mesurée en réflectivité. Ceci n'est vrai que pour l'échantillon D173. Les divers résultats expérimentaux témoignent de la difficulté de faire correspondre toutes ces valeurs entre elles. L'explication peut se trouver dans les difficultés expérimentales que nous avons rencontrées liées aux expériences et que nous exposerons en fin de paragraphe. L'incertitude sur les paramètres des matériaux pourrait également jouer un rôle dans le calcul théorique.

			Expériences de TRPL				Théorie de la fonction enveloppe	Réflectivité
Echan- tillon	x	L _w (nm)	Pente (ps/K)	τ_2 (ps)	τ_0 (ps)	f/S (Å ⁻²)	f/S (HH) (Å ⁻²)	f/S (HH) (Å ⁻²)
D173	0.13	2.5	25	360	2.9	169.10 ⁻⁵	90.10 ⁻⁵	72.10 ⁻⁵
A466	0.11	1.0	21	300	2.4	204.10 ⁻⁵	250.10 ⁻⁵	-
		2.5	27	550	3.1	158.10 ⁻⁵	120.10 ⁻⁵	-
		5.2	-	-	-	-	-	-
A401	0.08	2.5	21	210	2.5	196.10 ⁻⁵	150.10 ⁻⁵	65.10 ⁻⁵

Tableau 3: Récapitulatif des temps de déclin et des temps radiatifs mesurés sur les différents échantillons ainsi que les forces d'oscillateur associées et les forces d'oscillateur théoriques.

Le tableau 3 présente les valeurs calculées théoriquement dans le cadre de la fonction enveloppe. On constate que les valeurs expérimentales sont assez proches des valeurs théoriques mais surtout qu'elles suivent la même tendance.

Les mesures de TRPL diffèrent légèrement de celles obtenues en réflectivité. Le fait que les valeurs des forces d'oscillateur obtenues en réflectivité soient plus faibles pourrait s'expliquer par le faible signal que l'on détecte en réflectivité. Il faut également tenir compte des oscillations interférentielles qui rendent délicat l'ajustement des spectres.

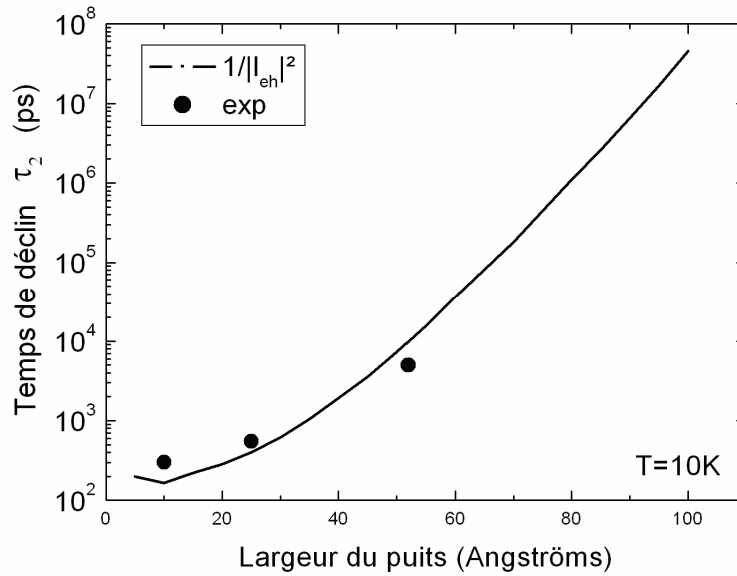


Fig. 4.21 : Evolution du temps de déclin de la photoluminescence en fonction de la largeur du puits (échantillon A466, 4 puits, $x=0.11$, $L_w=1.0$ nm, 2.5 nm, 5.2 nm, 7.8 nm). Remarque : Il est impossible de déterminer le temps de déclin pour le puits de 7.8 nm

Les mesures de TRPL peuvent être exploitées de manière différente. Dans l'article correspondant à la référence [13], Talierco et al. ont étudié des puits quantiques GaN/AlGaN de différentes épaisseurs par spectroscopie de photoluminescence résolue en temps. La composition de la barrière est de 0.17. Une étude similaire avait été menée par J. Seo Im et al. dans l'article correspondant à la référence [14]. A $T=8K$, l'ajustement du temps de déclin de la photoluminescence est effectué en le comparant directement à l'inverse du carré du recouvrement des fonctions d'onde. Nous avons alors procédé de même avec l'échantillon A466. Sur cet échantillon, nous avons pu extraire le temps de déclin au niveau du puits de 5.2 nm bien que le signal ait été très faible (en revanche nous n'avons pas pu obtenir de temps de recombinaison radiative car les spectres de TRPL de ce puits étaient impossibles à exploiter en fonction de la température). Nous disposons tout de même de trois points expérimentaux

comme le montre la figure 4.21. Dans la mesure où le temps de déclin est supposé inversement proportionnel au carré du recouvrement des fonctions d'onde, nous avons déterminé le coefficient de proportionnalité en essayant de faire passer au mieux la courbe théorique entre tous les points. On constate alors que la courbe théorique est bien en accord avec les mesures expérimentales.

La littérature fait généralement mention du temps caractéristique τ_2 . On y retrouve des temps qui sont dans le même ordre de grandeur que ceux obtenus sur les échantillons étudiés lors de ce travail [9-12]. La littérature rapporte également une différence de comportement du temps de déclin τ_2 en fonction de la température selon la qualité de l'échantillon. Par exemple, τ_2 est globalement plus élevé sur des échantillons élaborés sur saphir que sur des échantillons élaborés sur GaN ou silicium [10, 11].

L'extraction du temps de vie radiatif de l'exciton demeure assez délicate à cause de plusieurs phénomènes :

- La qualité de l'échantillon rend difficile l'extraction du temps de déclin en fonction de la température car ce dernier chute très rapidement à cause de processus non-radiatifs très importants. Or c'est à haute température (vers 100K) que l'on est en présence d'excitons libres et que l'on pourrait donc avoir accès à leur temps radiatif. A ce titre l'échantillon D173 semble être le meilleur échantillon pour mesurer la force d'oscillateur des excitons libres dans la mesure où le temps de déclin reste relativement stable et élevé jusqu'à des températures assez importantes (jusqu'à 175K). De plus, l'intensité du signal reste encore suffisamment importante pour permettre d'extraire correctement un temps caractéristique.
- La localisation des excitons à basse température : le temps mesuré à basse température est le temps radiatif des excitons localisés et non celui des excitons libres.
- L'écrantage qui annihile l'effet du champ électrique pour les puits larges.

Références

- [1] L.C. Andreani, "Optical transitions, excitons and polaritons in bulk and low-dimensional semiconductor structures" dans "Confined electrons and photons" édité par E. Bustein and C. Weisbuch, Plenum Press, New York (1995).
- [2] P. Lefebvre, J. Allègre, B. Gil, A. Kavokin, H. Mathieu, W. Kim, A. Salvador, A. Botchkarev and H. Morkoç, Phys. Rev. B **57**, R9447 (1998).
- [3] A. V. Kavokin, Phys. Rev. B **50**, 8000 (1994).
- [4] D. S. Citrin, Phys. Rev. B **47**, 3832 (1993).

- [5] C. Delalande, M. H. Meynadier, and M. Voos, *Phys. Rev. B* **31**, 2497-2498 (1985).
- [6] J. C. Harris, T. Soyema, K. Hoshino, S. Kako, and Y. Arakawa, *Phys. Stat. sol. (a)* **180**, 339 (2000).
- [7] B. Gil, P. Lefebvre, J. Allègre, H. Mathieu, N. Grandjean, M. Leroux, J. Massies, P. Bigenwald and P. Christol, *Phys. Rev. B* **59**, 10246-10250 (1999).
- [8] S. F. Chichibu, H. Marchand, M. S. Minsky, S. Keller, P. T. Fini, J. P. Ibbetson, S. B. Fleischer, J. S. Speck, J. E. Bowers, E. Hu, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, T. Deguchi, T. Sota, S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1460-1462 (1999).
- [9] P. Lefebvre, S. Kalliakos, T. Bretagnon, P. Valvin, T. Taliercio, B. Gil, N. Grandjean, and J. Massies, *Phys. Rev. B* **69**, 035307 (2004).
- [10] P. Lefebvre, J. Allègre, B. Gil, H. Mathieu, N. Grandjean, M. Leroux, J. Massies, P. Bigenwald, *Phys. Rev. B* **59**, 15363-15367 (1999).
- [11] M. Gallart, A. Morel, T. Taliercio, P. Lefebvre, B. Gil, J. Allègre, H. Mathieu, N. Grandjean, J. Massies, I. Grzegory, and S. Porowsky, *Materials Science and Engineering B* **82**, 140–142 (2001).
- [12] P. Corfdir, P. Lefebvre, L. Balet, S. Sonderegger, A. Dussaigne, T. Zhu, D. Martin, J.-D. Ganière, N. Grandjean, and B. Deveaud-Plédran, *J. Appl. Phys.* **107**, 043524 (2010).
- [13] T. Taliercio, P. Lefebvre, M. Gallart and A. Morel *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 7027–7042 (2001).
- [14] J. Seo Im, H. Kollmer, J. Off, A. Sohmer, F. Scholz, and A. Hangleiter, *Phys. Rev. B* **57**, R9435-R9438 (1998).
- [15] M. Leroux, N. Grandjean, M. Lügt, and J. Massies, B. Gil and P. Lefebvre, P. Bigenwald, *Phys. Rev. B* **58**, R13371 - R13374 (1998).

Conclusion générale

Les mesures de réflectivité résolue en angle nous ont permis d'évaluer la force d'oscillateur d'un puits quantique GaN/AlGaIn en fonction de ses caractéristiques. La principale difficulté à laquelle nous nous sommes heurtés réside dans la présence d'oscillations interférentielles qui gênaient la détection du signal excitonique. De plus, les caractéristiques sensiblement voisines des échantillons dont nous disposions ne nous ont pas permis de dégager clairement une évolution de la force d'oscillateur qui, d'après la théorie de la fonction enveloppe, diminue avec l'augmentation de l'épaisseur ou de la concentration d'aluminium dans la barrière. Dans le premier cas, l'augmentation de l'épaisseur diminue le recouvrement des fonctions d'onde et par la même diminue la force d'oscillateur. Dans le second cas, l'augmentation de la concentration d'aluminium accentue le champ électrique dans la structure et induit une diminution de la force d'oscillateur. C'est sans doute pour cette raison que nous n'avons pas pu observer de signal excitonique relatif à des puits quantiques de 5.2 nm. Les seuls échantillons pour lesquels nous avons pu déterminer une force d'oscillateur étaient les échantillons présentant plusieurs puits de caractéristiques identiques et dont l'épaisseur n'excédait pas 2.5 nm. Parmi ces échantillons, une structure composée de puits quantiques de 2.5 nm, présentait deux signaux excitoniques distincts en réflectivité. Nous avons montré, grâce aux calculs de type fonction enveloppe, mais aussi grâce à des mesures issues de la littérature, qu'ils ne pouvaient pas provenir de fluctuations d'épaisseur mais bien de transitions entre les niveaux confinés relatifs à la bande de conduction et aux différentes bandes de valence.

La présence d'une contrainte dans un puits quantique entraîne non seulement une modification des énergies de transition des différentes bandes de valence en fonction de ses caractéristiques mais aussi une modification de leurs écarts relatifs. Le calcul de ces transitions a été possible grâce à une approche différente de la modélisation de l'alignement des bandes dans GaN et AlGaIn. Elle consiste en l'égale répartition de la courbure de l'énergie de bande interdite de l'alliage (bowing) sur la bande de valence et sur la bande de conduction. L'ordonnement des différents états excitoniques dépend des paramètres de la structure tels que la largeur du puits ou la concentration d'aluminium dans la barrière.

Dans le dernier chapitre nous avons utilisé une technique complémentaire pour étudier le déclin de la luminescence des transitions excitoniques et accéder à la force d'oscillateur via le temps radiatif: la photoluminescence résolue en temps (TRPL). Là encore, nous nous sommes heurtés à plusieurs difficultés liées à la technique de photoluminescence mais aussi à

la qualité des échantillons. Le phénomène de localisation des porteurs à basse température influe sur le temps de recombinaison radiative des excitons. Les mesures de photoluminescence sous excitation continue en fonction de la température ont montré que ce phénomène de localisation subsistait jusqu'à environ 100K.

Deux autres phénomènes sont également à prendre en compte : l'écrantage du champ électrique et le remplissage des bandes. En ce que concerne l'écrantage du champ électrique, seuls les puits de forte épaisseur sont affectés. Ainsi, tous les puits d'épaisseur inférieure à 2.5 nm ne subissent pas d'effet d'écrantage. L'avantage de la photoluminescence résolue en temps par rapport à la réflectivité est que les transitions excitoniques des puits épais sont détectables. Une tendance dans l'évolution de la force d'oscillateur en fonction de l'épaisseur du puits a pu alors être dégagée.

La qualité des échantillons constitue une difficulté que l'on rencontre en spectroscopie de photoluminescence. Pour pouvoir extraire un temps de vie radiatif, nous avons besoin d'étudier la photoluminescence en fonction de la température afin de séparer la contribution des processus non radiatifs de celle relative aux transitions radiatives. Lorsque la qualité de l'échantillon n'est pas suffisante, les processus non radiatifs sont très rapidement dominants et rendent difficile l'extraction du temps de recombinaison radiative. De plus, dès que le puits est assez large, la force d'oscillateur diminue très rapidement. La conjugaison de ces deux phénomènes entraîne un effondrement rapide du signal de photoluminescence en fonction de la température et rend donc plus difficile l'extraction du temps de vie des excitons.

Les puits quantiques qui ont été épitaxiés sur un substrat silicium présentaient un signal de photoluminescence qui s'effondrait très rapidement avec la température. En revanche ceux épitaxiés sur substrat saphir présentaient un signal de photoluminescence qui demeurerait suffisamment intense à haute température pour que l'on puisse extraire proprement un temps de vie radiatif.

Les mesures semblent indiquer que la configuration optimale pour avoir une force d'oscillateur importante se situe autour de 2.5 nm pour l'épaisseur du puits et autour de 0.11 pour la composition de la barrière. Ces conclusions semblent assez raisonnables dans la mesure où l'épaisseur du puits ne doit pas être trop importante d'une part, et d'autre part, la composition d'aluminium doit être assez faible pour ne pas avoir un champ électrique trop intense.

Pour la structure élaborée sur substrat saphir, dont la qualité est supérieure à celle des autres échantillons, la valeur de la force d'oscillateur obtenue en réflectivité est voisine de celle

obtenue par la théorie des fonctions enveloppes. Mais elle correspond à environ la moitié de la valeur obtenue en TRPL.

Sur l'échantillon élaboré sur silicium un écart relatif est également observé entre les valeurs obtenues en réflectivité et les valeurs théoriques.

Il demeure donc assez délicat de déterminer la force d'oscillateur absolue dans un puits quantique GaN/AlGaN quelle que soit la méthode de spectroscopie utilisée, et de comparer les différentes valeurs ainsi obtenues.

Annexe : Schémas des échantillons

Echantillon A401	Echantillon A411	Echantillon A457
$\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ 52 nm GaN 2.5 nm $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ 10nm GaN 2.5 nm $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ 40nm GaN 25 nm $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ 10nm GaN 2.5 nm $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ 150 nm $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ 1.5 μm AlN 250 nm GaN 250 nm AlN 40 nm Si(111)	$\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 53nm GaN 2.2 nm $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 10nm GaN 2.2 nm $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 10nm GaN 2.2 nm $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 39.6nm GaN 2.2 nm $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 10nm GaN 2.2 nm $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 10nm GaN 2.2 nm $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 1.65 μm AlN 250 nm GaN 250 nm AlN 40 nm Si(111)	$\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 10 nm GaN 1.5 nm $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 43nm GaN 1.5 nm $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 10nm GaN 1.5 nm $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 10nm GaN 1.5 nm $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 41.7 nm GaN 1.5 nm $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 10 nm GaN 1.5 nm $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 10nm GaN 1.5 nm $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 43 nm GaN 1.5 nm $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 1.51 μm AlN 250 nm GaN 250 nm AlN 40 nm Si(111)
Echantillon A462	Echantillon A466	Echantillon A468
$\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 10 nm GaN 1.5 nm $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 43nm GaN 1.5 nm $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 10nm GaN 1.5 nm $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 10nm GaN 1.5 nm $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 41.7 nm GaN 1.5 nm $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 10 nm GaN 1.5 nm $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 10nm GaN 1.5 nm $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 43 nm GaN 1.5 nm $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 1.51 μm AlN 250 nm GaN 250 nm AlN 40 nm Si(111)	$\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 60.3 nm GaN 1.0 nm $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 10nm GaN 2.5 nm $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 48.4nm GaN 5.2 nm $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 10nm GaN 7.8 nm $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 53.5 nm $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 1.2 μm AlN 250 nm GaN 250 nm AlN 40 nm Si(111)	$\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$ 60.3 nm GaN 1.0nm $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$ 10 nm GaN 1.5 nm $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$ 51.1nm GaN 2.5 nm $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$ 10nm GaN 4.0 nm $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$ 49.3 nm GaN 6.0 nm $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$ 10 nm GaN 8.0 nm $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$ 1.132 μm AlN 250 nm GaN 250 nm AlN 40 nm Si(111)

Echantillon D173

$\text{Al}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}\text{N}$ 52 nm	} X 7
GaN 2.5 nm	
$\text{Al}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}\text{N}$ 40 nm	
GaN 2.5 nm	
$\text{Al}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}\text{N}$ 1 μm	
GaN 3.5 μm	
Al_2O_3	